

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**NANO-INGENIERÍA DEL MATERIAL ESCUTERUDITA
PARA UN ALTO RENDIMIENTO EN LOS DISPOSITIVOS DE
CONVERSIÓN DE ENERGÍA TERMOELÉCTRICOS**

Memoria presentada por

Marta Rull Bravo

Para optar al grado de Doctora en Ciencias por la Universidad
Autónoma de Madrid

Directores

Dra. M^a Soledad Martín González

Dr. José Francisco Fernández Lozano

INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID
CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA

Este trabajo doctoral ha sido realizado en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM) y el Instituto de Cerámica y Vidrio, ambos pertenecientes a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Ha sido dirigido por la Dra. M^a Soledad Martín González y el Dr. José Francisco Fernández Lozano.

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la financiación del proyecto europeo Next Generation Nano-engineered Thermoelectric Converters - ***from concept to industrial validation (NEXTEC)*** del European Commission under the Seventh Framework Programme (FP7) Grant # 263167

A Juan y a María

AGRADECIMIENTOS

Han sido cinco años no solo de preparación académica, sino de vivencias que han conformado también parte de lo que soy hoy. Doy gracias a Dios por todo lo que me ha regalado durante esta tesis, todas las personas que he conocido y todo lo aprendido.

Gracias a Marisol, por creer en mí desde el primer hasta el último día, por todo lo aprendido, tanto a nivel académico como personalmente, y por todas las aportaciones a mi trabajo de tesis. Sin ella no hubiera sido posible sacarlo adelante. Gracias a Chema, por su aportación a esta tesis, por la oportunidad de trabajar en el ICV y por todo lo que he aprendido allí. Gracias a Alberto, del cual he aprendido tanto y sin el cual mucho del trabajo no hubiera sido posible. Por su paciencia y su dedicación.

Gracias a todos mis compañeros del departamento de termoeléctricos que me han acompañado durante este tiempo. A Olga, Pablo, Jaime, Jon, Juanjo, David, Marina, Cris. Gracias al trío de locos, Jaime Andrés y Miguel, por tanto vivido juntos. Gracias a las chicas del despacho, Lili y Alejandra, por todas las risas. Gracias a Bego, tus bombas nucleares, nuestras cañas, nuestros bailes y tantas cosas que han hecho que en este tiempo no me imagine la vida sin tu amistad.

Gracias a todas las personas del IMM y del ICV con las que tanto he compartido, y que no voy a nombrar porque seguro me dejaría algún nombre...En especial a Manuel y Lalo por aguantarnos estos últimos meses en pleno estrés tesínico, y por todas las caguamas.

Gracias a todos mis amigos que han seguido ahí a pesar de todo, y me han apoyado tanto durante estos años. A los de fomento: Fran, Ali, Mayu, Miri, Hendrik...porque sois los incondicionales. A Oleg, animándome en todo momento y por su ayuda tanto profesional como en los momentos de querer tirar la toalla. A los de la reno: Miri, Gus, Ali, Jochi, Ana, Dani, Pati, Raquel...por vuestras oraciones y porque siempre habéis creído en mí. A mis compis de piso, Sandra y Yasmina, por cuidarme tanto. A mi grupo Kairós, ¡sois los mejores! Cada uno de vosotros sois un regalo. Al ministerio por

tantos años sirviendo juntos, y en especial a Nuria, Jochi, David y María, mi familia 2. Mari, esta tesis va dedicada a ti...

Gracias a mi familia: papá, mamá, Pablo Emilio y Sandra. Sois mi mayor regalo. Gracias por estar ahí siempre, por ser mis mayores fans, mi mayor apoyo, por cuidarme tanto. Sois la mejor familia que podría haber soñado jamás. Os quiero.

ÍNDICE GENERAL

Abstract.....	I
Resumen	III
1 Introducción.....	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Motivación	4
1.3 Introducción a la termoelectricidad.....	5
1.3.1 Efectos termoeléctricos	5
1.3.2 Módulos termoeléctricos y eficiencias	6
1.3.3 Aproximaciones recientes para la mejor eficiencia de los materiales termoeléctricos.....	9
1.3.3.1 Conceptos básicos de las propiedades termoeléctricas.....	9
1.3.3.2 Nuevas estrategias para los retos de la termoelectricidad	12
1.3.4 Estado del arte de diferentes materiales termoeléctricos.....	15
1.3.4.1 Materiales termoeléctricos para aplicaciones a temperatura ambiente y bajas temperaturas	17
1.3.4.2 Materiales termoeléctricos para aplicaciones a altas temperaturas.....	20
1.3.4.3 Materiales termoeléctricos para aplicaciones a temperaturas intermedias.....	22

1.4. Escuteruditas.....	28
1.4.1 Parámetros estructurales y enlaces para Escuteruditas binarias.....	28
1.4.2 Escuteruditas basadas en CoSb_3	30
1.4.2.1 Escuteruditas rellenas.....	31
1.4.2.2 Escuteruditas dopadas y rellenas	35
1.4.2.3 Formación de Nanocomposites en Escuteruditas	40
1.4.2.4 Nanoestructuración.....	41
1.4.2.5 Dispositivos termoeléctricos basados en Escuteruditas	45
1.5 Objetivos	50
2 Metodología experimental	65
2.1 Metodología experimental	66
2.1.1 Síntesis De Polvo Nanoestructurado Mediante Molienda de alta energía.....	66
2.1.1.1 Variables Del Proceso	68
2.1.1.2 Molienda Del CoSb_3	71
2.1.2 Método de sinterización	72
2.1.2.1 Sinterización Asistida por Corriente de Plasma Pulsada (SPS).....	72
2.1.2.1.1 Principios básicos del SPS	73
2.1.2.1.2 Impacto del SPS en la nanoestructura.....	75
2.1.3 Preparación de las Muestras en Volumen.....	76
2.2 Técnicas de Caracterización.....	77

2.2.1 Difracción de Rayos X.....	77
2.2.2 Espectroscopía Raman.....	79
2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	82
2.2.4 Espectrometría de rayos X por dispersión de energías	84
2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	84
2.2.6 Microscopía de Fuerzas Atómicas	86
2.2.6.1 Mapas de topografía con AFM	87
2.2.6.2 AFM-Conductivo (C-AFM).....	87
2.2.6.3 Microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM) ...	88
2.2.7 Análisis termogravimétrico.....	89
2.2.8 Propiedades Termoeléctricas	90
2.2.8.1 Medidas de Factor de Potencia	90
2.2.8.2 Microsonda Seebeck.....	92
2.2.8.3 Medidas de conductividad Térmica.....	94
2.2.8.4 Medidas de efecto Hall	95
3 Obtención de nanocomposites de CoSb₃	101
3.1. Introducción.....	102
3.2 Teoría termodinámica en la mecano síntesis	103
3.2.1 Molienda del antimonio con el óxido de cobalto	107
3.2.2. Molienda con diferentes óxidos	109
3.2.3 Molienda con elementos metálicos y aleaciones.....	114
3.2.3.1 Molienda con diferentes concentraciones de cobalto metálico	114

3.2.3.1.1 Caracterización del polvo CoSb_3 obtenido por molienda de diferentes composiciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$	117
3.2.3.2 Molienda con telurio metálico	129
3.2.3.3 Molienda introduciendo la aleación SmCo_5	131
3.3. Optimización de los parámetros de molienda.....	136
3.3.1 Influencia del material de molienda al aire: carburo de wolframio vs. acero.	137
3.3.2 Estudio del efecto de la presencia de carburo de wolframio (CW) en muestras para sus propiedades termoeléctricas.....	144
3.3.3 Comparación de las propiedades termoeléctricas de una molienda de composición $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ en aire o en atmósfera inerte.....	148
3.4. Optimización de los parámetros de sinterización por SPS y caracterización de los composites de CoSb_3	162
3.4.1 Influencia de la temperatura de sinterización en las propiedades termoeléctricas	163
3.4.2 Optimización de la composición de antimonio	169
3.4.3 Reproducibilidad y estabilidad de las muestras	171
3.4.4 Medida de la anisotropía de los pellets.....	174
3.4.5 Caracterización y medidas termoeléctricas de las muestras por SPS.....	183
3.5. Conclusiones	199
4 Optimización de las propiedades termoeléctricas mediante dopado de la fase escuterudita.....	206
4.1 Introducción.....	206

4.2 Dopado del material Escuterudita	208
4.2.1 Dopado en posiciones de cobalto.....	208
4.2.1.1 Molienda y caracterización del CoSb_3 dopado con níquel	208
4.2.1.2 Propiedades termoeléctricas de las muestras dopadas con níquel.....	220
4.2.2 Dopado en posiciones de antimonio	225
4.2.2.1. Molienda y caracterización del CoSb_3 dopado con telurio	226
4.2.2.2. Propiedades termoeléctricas de las muestras dopadas con telurio	234
4.2.3. Optimización de la figura de mérito de los composites nanoestructurados dopados con telurio.	235
4.2.3.1. Co-dopado en posiciones de antimonio	236
4.2.3.2. Modulación de las fases óxidas	240
4.2.3.2.1. Estabilidad de las muestras a altas temperaturas....	244
4.2.4 Dopado simultáneo en posiciones de cobalto y antimonio.....	249
4.3. Pruebas preliminares de un dispositivo real.....	252
4.4. Conclusiones	255
5 Conclusiones	261
Lista de publicaciones.....	265
Apéndice.....	269

ABSTRACT

Recently, there has been a resurgence in research into better ways of optimizing energy resources and new energy sources due to the growing demand for energy in the present world. In this context, thermoelectric materials have appeared as a new clean energy alternative capable of harvesting waste heat from traditional fuel combustion processes, transforming it into electricity and therefore increasing the total process efficiency. Although thermoelectric materials have been known since the XIX century, only since the recent discovery of new complex materials and the effect of nanostructuring, has thermoelectric materials achieved competitive industrial efficiencies.

Among the different applications for thermoelectric materials for intermediate temperature (between 225-625 °C), Skutterudite materials stand out due to their efficiency/price ratio, stability and as they do not contain lead, an element prohibited by European regulations.

A good thermoelectric material must possess a high Seebeck coefficient, low electrical resistivity and low thermal conductivity. Skutterudites have a good Seebeck coefficient and low electrical resistivity. However, thermal conductivity is still high, around $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Several approaches have been proposed to reduce thermal conductivity. The first was a modification of the structure by the introduction of heavy atoms into the voids of the structure, generating phonon scattering centers at the atomic scale, or by doping in the crystal structure. A second approach used nanostructuring and defects generation, thereby creating other phonon scattering centers but at the nano or mesoscale. Through these approaches, thermal conductivities values were reduced to $2\text{-}2.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

The aim of this doctoral thesis has been to optimize the synthesis and properties of Skutterudite thermoelectric material for potential application to the automotive industry. The main characteristics needed in order to improve the Skutterudite material and obtain high Figure of Merit are focused on two fundamental aspects:

- Modulation and optimization of the thermoelectric properties by *in situ* formation of metal/oxide composites, which allow low thermal conductivity while maintaining high Seebeck coefficients through a novel percolated micro/nanostructure.
- Optimization of the electrical resistivity by doping the Skutterudite in order to obtain high Figure of Merit.

This thesis is divided into five different chapters. The principal subjects covered are the optimization of the CoSb₃ nanocomposite and the subsequent doping with different elements. Chapter 1 provides a brief introduction to thermoelectricity and a review of different thermoelectric materials depending on the application temperature range, as well as an introduction to Skutterudite materials and different approaches to improve their Figure of Merit to date. In Chapter 2, different methods of synthesis and compaction of the material, as well as the different techniques used for its characterization are discussed. Chapter 3 is divided into three main parts: the thermodynamic theory that has been studied for a better understanding of the synthesized nanocomposite, the optimization of the milling and sintering parameters and the fabrication and characterization of CoSb₃ composites. In Chapter 4, a thorough study of doping in cobalt and/or antimony positions, as well as thermoelectric optimization and structural characterization of these materials is conducted. Finally, Chapter 5 presents the main conclusions of this PhD work.

RESUMEN

La investigación sobre formas de optimizar los recursos energéticos, así como nuevas fuentes de energía es un tema de investigación en auge hoy en día debido a la creciente demanda de energía en nuestro mundo. En este marco aparecen los materiales termoeléctricos como una alternativa de energía limpia, capaz de reutilizar el calor residual de los procesos tradicionales de quema de combustibles, para transformarlo en electricidad, y así aumentar la eficiencia total del proceso. Aunque los materiales termoeléctricos son conocidos desde el siglo XIX, ha sido recientemente con los avances en materiales complejos y con el efecto de la nanoestructuración cuando se ha llegado a obtener eficiencias competitivas para su aplicación de forma industrial.

Dentro de las diferentes temperaturas de aplicación, es en el rango intermedio (entre 225-625 °C) donde los compuestos tipo Escuterudita presentan un futuro prometedor por su relación eficiencia/precio, su estabilidad y por ser compuestos libres de plomo, elemento prohibido por normativa europea.

Para que un material termoeléctrico se considere óptimo para su aplicación, debe poseer un alto coeficiente Seebeck, baja resistividad eléctrica y baja conductividad térmica. Los materiales basados en la fase Escuterudita poseen un buen coeficiente Seebeck y baja resistividad eléctrica. Sin embargo, la conductividad térmica es elevada, en torno a $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. En la literatura se pueden encontrar varias aproximaciones para reducir el valor de la conductividad térmica. La primera es la modificación de la estructura, bien mediante introducción de átomos pesados dentro de los huecos de la estructura, generando centros dispersores de fonones a escala atómica, o mediante dopado en la estructura cristalina. La segunda aproximación es mediante la nanoestructuración y generación de defectos, creando así otros centros dispersores de fonones en el rango de la nano a la mesoescala, aumentando así su eficiencia. Mediante estas aproximaciones se ha llegado a reducir la conductividad térmica hasta valores de $2\text{-}2.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

En esta tesis el objetivo principal ha consistido en la síntesis y optimización de las propiedades termoeléctricas de tipo Escuterudita por técnicas fácilmente escalables industrialmente para su posterior aplicación en la industria del automóvil. Los objetivos más importantes a la hora de optimizar el material de tipo Escuterudita y obtener altas figuras de mérito se han centrado en dos aspectos fundamentales:

- Modulación y optimización de las propiedades termoeléctricas mediante la obtención *in situ* de composites, mezclas del material Escuterudita y óxidos, que permiten reducir la conductividad térmica gracias a una nanoestructuración, mientras que se mantiene un alto coeficiente de Seebeck, mediante la formación de una micro/nanoestructura novedosa.
- Optimización de la resistividad eléctrica mediante el dopado del material de tipo Escuterudita para obtener altas figuras de mérito.

Esta tesis doctoral está dividida en 5 capítulos, siendo los temas principales la optimización del nanocomposite de CoSb_3 , y su posterior dopado con diferentes elementos. En el capítulo 1 se expone una breve introducción a la termoelectricidad, a los diferentes materiales termoeléctricos dependiendo de su rango de temperaturas de aplicación, así como una introducción al material de tipo Escuterudita y las diferentes aproximaciones en estado de la técnica para mejorar su figura de mérito. En el capítulo 2 se resumen los diferentes métodos de síntesis y compactación del material, así como las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales. El capítulo 3 está dividido en tres partes fundamentales: la teoría termodinámica que se ha estudiado para una mejor comprensión en la estrategia de fabricación del material sintetizado, la optimización de los parámetros de molienda y sinterización, y la fabricación y caracterización de los composites de CoSb_3 . En el capítulo 4 se realiza una optimización del proceso de dopado tanto en posiciones de cobalto como en posiciones de antimonio, así como la optimización y caracterización estructural y termoeléctrica de todos los nanocomposites. Finalmente, en el capítulo 5 se recogen las principales conclusiones que ha dado lugar este trabajo doctoral.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En este primer capítulo se expondrán los conceptos más importantes sobre la termoelectricidad, así como una breve descripción del estado del arte para los diferentes materiales termoeléctricos que se describen en la bibliografía en la actualidad.

Posteriormente, se explicarán las Escuteruditas en el marco de los materiales termoeléctricos, y se mostrarán los últimos avances en este tipo de material termoeléctrico.

Finalmente, se describen los objetivos de esta tesis así como su estructura.

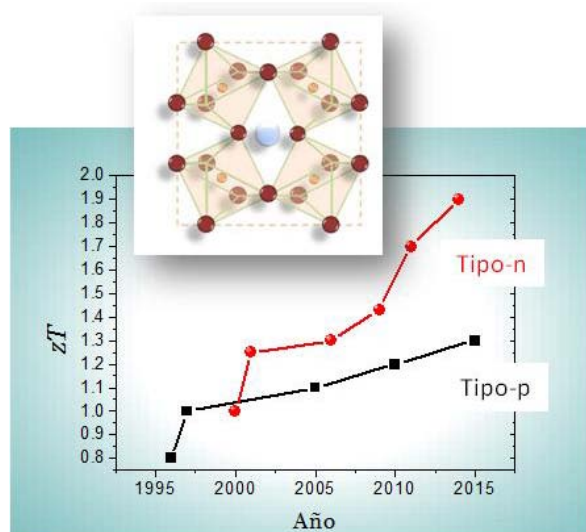


Figura resumen de la estructura cristalina del material Escuterudita y el incremento en su figura de mérito durante los últimos veinte años tanto para el material dopado tipo-p como para el tipo-n.

1.1 Introducción

Los hábitos de consumo y la creciente necesidad de energía en nuestro mundo han despertado el interés de fuentes de energía alternativas, junto con nuevas tecnologías para optimizar la eficiencia energética de los procesos tradicionales de quema de combustibles. Se calcula que dos tercios de la energía producida para consumo humano se desperdicia en forma de calor [1]. En un ejemplo más específico de un automóvil, se calcula que sólo el 25 % del combustible se transforma en energía útil [2]. En este contexto, la termoelectricidad aparece como una alternativa viable, con gran futuro, combinando el ser una fuente de energía limpia junto con la posibilidad de aumentar la eficiencia energética global [3] (Figura 1.1).

Aunque el efecto termoeléctrico se descubrió a finales del siglo XIX, pocas aplicaciones se habían desarrollado hasta los años 90, principalmente en misiones espaciales, aplicaciones médicas o equipos de laboratorio, donde poseían ciertas ventajas que hacía de ellos unos dispositivos interesantes frente a los sistemas mecánicos habituales: equipos de larga durabilidad, mecánicamente estables (no producen ruido ni vibraciones), pequeños y ligeros, con bajo impacto ambiental y alta fiabilidad (sin parte móviles, por tanto, requieren poco o ningún mantenimiento) [4-5]. Una de las aplicaciones más famosas son las sondas lanzadas al espacio a los planetas exteriores, las cuales usaron un generador termoeléctrico de radioisótopos basado en módulos de Si-Ge para la obtención de energía [6]. Las sondas Voyager 1 y 2 en los años 70 llegaron hasta Urano y Neptuno. En 2006 se lanzaba al espacio la nave espacial “New Horizon”, diseñada para recoger muestras de Plutón, llegando en julio del 2015 tras nueve años y medio de travesía y haciendo historia al ser la sonda no tripulada que ha llegado más lejos en nuestro sistema planetario [7].

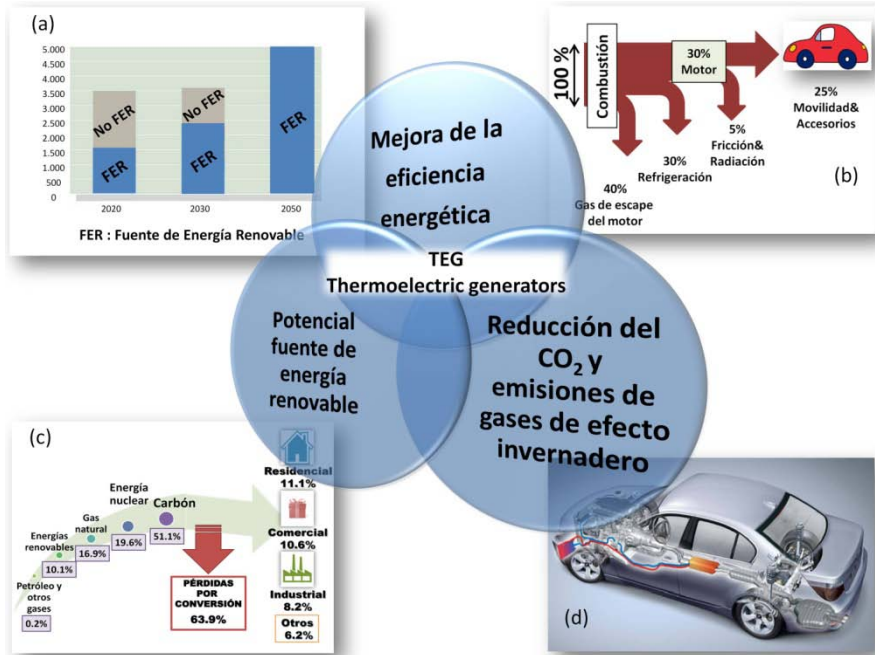


Figura 1.1. Características de los dispositivos generadores de electricidad basados en la termoelectricidad: a) Plan de la Unión Europea llamado "Re-thinking 2050" para obtener el 100 % de la energía de fuentes renovables en el 2050 (Fuente EREC [8]); b) Diagrama de las pérdidas de energía en la combustión de la gasolina en el motor de un vehículo; c) Diagrama de la energía útil consumida y la energía perdida por calor en el 2007 en Estados Unidos. (Fuente: Energy Information Administration Annual Energy Review 2007); d) Prototipo de un dispositivo termoelectrico para aumentar la eficiencia energética en automóviles y reducir la emisión de CO₂ en automóviles (Fuente: BMW) [5, 9].

Los primeros dispositivos como generadores termoelectricos aparecieron en Rusia alrededor de los años 50. Consistían en una lámpara de keroseno con la cual se podía recargar las radios [10]. Sin embargo, las bajas eficiencias de conversión de estos dispositivos (en torno al 4-6 %), y la degradación de los materiales y su baja estabilidad, provocó que la investigación en este campo se viera obstaculizada. Fue en los años 90 que un estudio más exhaustivo y predicciones teóricas sugirieron que la figura de mérito (zT) se podría incrementar hasta eficiencias muy interesantes para la industria. Con estas perspectivas, la investigación en materiales termoelectricos tuvo un nuevo resurgir. En la Figura 1.2 se muestra el aumento exponencial en publicaciones a partir de esta fecha.

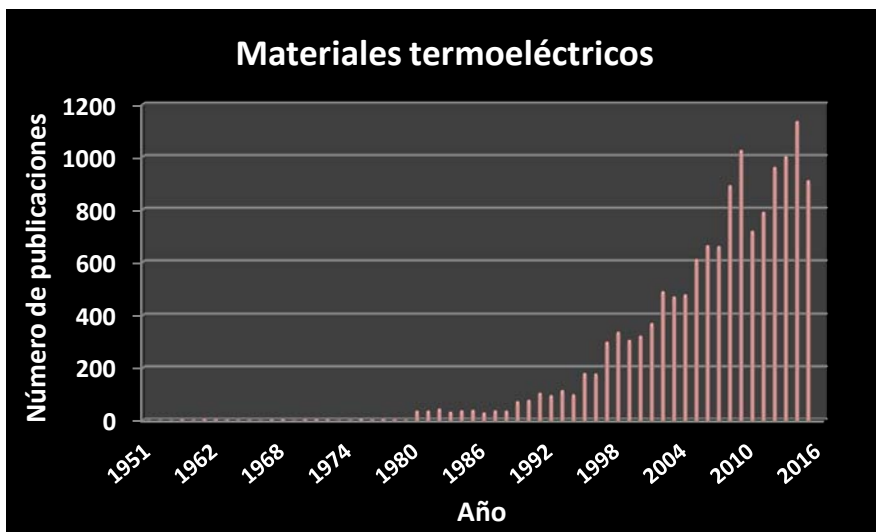


Figura 1.2. Histograma del número de publicaciones sobre materiales termoeléctricos dependiendo del año. Fuente: Isi Web of Knowledge, con las palabras clave “thermoelectric materials” [9].

1.2 Motivación

Este trabajo de investigación se ha centrado en la optimización del material Escuterudita, como alternativa prometedora para recuperación de energía a temperaturas intermedias, en el rango de 225–625 °C, mediante dispositivos termoeléctricos colocados en el tubo de escape de automóviles.

Las Escuteruditas es un material termoeléctrico con grandes ventajas frente a otros por su bajo coste, baja toxicidad y fácil transferencia a la industria. En este trabajo no sólo se han optimizado sus propiedades termoeléctricas mediante la nanoestructuración y el dopaje, sino que se ha comprobado la fiabilidad de la síntesis y compactación, llegando a sintetizar hasta un kilo de Escuterudita dopada, con una alta reproducibilidad, para obtenerse finalmente un dispositivo generador de energía para un coche.

1.3 Introducción a la termoelectricidad

1.3.1 Efectos termoeléctricos

El efecto termoeléctrico es la conversión directa de diferencias de temperatura en electricidad (Efecto Seebeck), y viceversa (Efecto Peltier). Ambos efectos, junto con el efecto Thomson, son la base para la termoelectricidad y sus diferentes aplicaciones. Debido a estos dos efectos, los dispositivos termoeléctricos de estado sólido tienen principalmente dos aplicaciones: como generadores termoeléctricos, los cuales pueden ser usados para convertir el calor originado de varias fuentes, como por ejemplo, de la radiación solar, el calor generado en el tubo de escape de un coche, o de procesos industriales, en electricidad, y como refrigeradores o "Peltier coolers", los cuales, mediante la aplicación de una corriente, generan una diferencia de temperaturas.

Thomas Johan Seebeck descubrió el efecto Seebeck en 1821 [11], cuando descubrió que se generaba una corriente eléctrica al aplicar una diferencia de temperaturas en la unión de dos materiales conductores distintos (Bi-Cu y Bi-Te) en un circuito cerrado. Este efecto es la base para los módulos generadores de electricidad. El coeficiente Seebeck se expresa mediante la ecuación (1.1), siendo sus unidades en el sistema internacional [V/K]

$$S = \frac{V}{T_c - T_f} \quad (1.1)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, V es el voltaje y T_c y T_f son la temperatura del lado caliente y frío respectivamente.

El efecto Peltier es similar al anterior. En este caso, aparece una diferencia de temperaturas en las uniones de dos materiales al aplicar una corriente I , calentándose una de las uniones mientras la otra se enfría. En este efecto están basados los módulos de refrigeración

$$Q = \pi I \quad , \quad (1.2)$$

donde Q es el calor, I es la corriente y π es el coeficiente Peltier.

En 1851, Thomson estableció la relación entre los coeficientes Seebeck y Peltier, apareciendo el tercer efecto termoeléctrico. El efecto Thomson sostiene que si un material es sometido a un gradiente de temperatura y simultáneamente a una corriente eléctrica externa, hay una generación o absorción de calor en cada segmento individual del material.

Los coeficientes Seebeck y Peltier se relacionan entre sí por la relación de Kelvin

$$S = \pi/T, \quad (1.3)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, π es el coeficiente Peltier y T es la temperatura absoluta.

1.3.2 Módulos termoeléctricos y eficiencias

En base a los efectos descritos anteriormente, un módulo termoeléctrico es un dispositivo de estado sólido compuesto por materiales termoeléctricos -semiconductores-, uno tipo-p, cuya conducción se lleva a cabo predominantemente por portadores de cargas positivas (huecos), y otro tipo-n, cuya conducción se lleva a cabo por portadores de carga negativos (electrones). La Figura 1.3 ilustra esquemáticamente un dispositivo refrigerador Peltier y un generador de potencia. Ambos están unidos eléctricamente en serie, y térmicamente en paralelo. Un módulo termoeléctrico puede contener de uno a varios cientos de parejas.

En refrigeradores Peltier, al suministrarse una corriente externa del polo positivo al negativo, genera un flujo de cargas acumulándose en la zona inferior del módulo, donde se calienta, mientras en la zona de arriba se genera un déficit, enfriándose, y actuando como un refrigerador. En los módulos termoeléctricos en modo generación de potencia ocurre lo contrario. Al aplicar una diferencia de temperaturas, se genera un movimiento de carga desde el lado caliente al lado frío, creando una diferencia de voltaje.

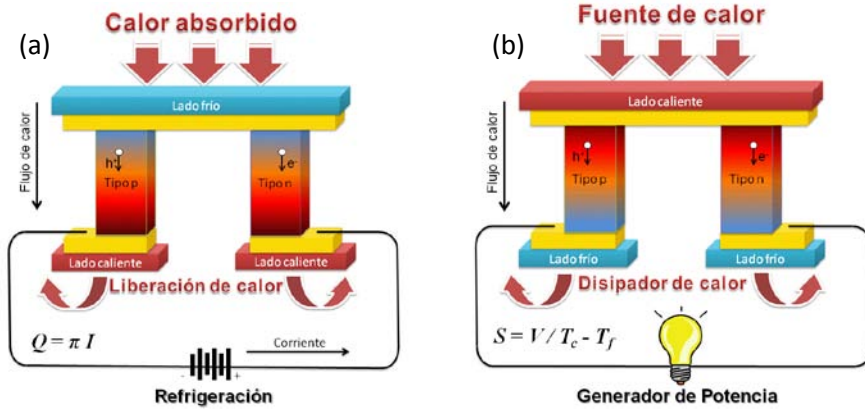


Figura 1.3. a) Módulo termoelectrico de refrigeración y b) módulo generador de electricidad.

La eficiencia de conversión η de un módulo generador de potencia, está gobernada por la eficiencia de Carnot y la figura de mérito del material termoelectrico, y viene dada por la expresión (1.4)

$$\eta = \eta_C \left[\frac{(1+Z\bar{T})^{1/2}-1}{(1+Z\bar{T})^{1/2} + (T_C/T_H)} \right] \quad (1.4)$$

donde $\eta_C = \frac{T_H - T_C}{T_H}$ es la eficiencia de Carnot, T_H y T_C son las temperaturas del lado frío y caliente del dispositivo termoelectrico respectivamente, y $Z\bar{T}$ es la figura de mérito a la temperatura promedio $T = (T_H + T_C)/2$ [12].

La eficiencia de un módulo termoelectrico depende de diferentes factores, como son las conexiones eléctricas, las resistencias de contacto, o las pérdidas de calor laterales. Entre todos ellos, el factor más crítico para una alta eficiencia en un dispositivo, es la eficiencia del material termoelectrico, dado por la figura de mérito zT . Esta eficiencia viene definida por la ecuación (1.5)

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.5)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, κ es la conductividad térmica, y T es la temperatura.

Con el fin de lograr un dispositivo termoeléctrico con una eficiencia de conversión próxima a otros generadores de energía mecánicos tradicionales, sería necesario obtener una figura de mérito de alrededor de 3 [13-14]. Es por ello que todos los esfuerzos están enfocados a mejorar la zT , maximizando el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica y reduciendo la conductividad térmica. Sin embargo, el logro de un alto valor zT no es trivial, ya que estas propiedades se interrelacionan en la física clásica. Por ejemplo, un aumento del coeficiente Seebeck implica una disminución de la conductividad eléctrica, y la conductividad térmica electrónica se relaciona con la conductividad eléctrica mediante la ley de Wiedemann-Franz. Por lo tanto, se requieren nuevas aproximaciones para intentar desacoplar estos efectos.

En la Figura 1.4 se ilustra el estado-del-arte de la figura de mérito de diferentes materiales termoeléctricos frente al año de publicación. Hasta 1990, los materiales más conocidos y estudiados fueron semiconductores dopados con átomos pesados, como Bi_2Te_3 , PbTe , Si-Ge o Te-Ag-Ge-Sb , donde se alcanzaron los valores de zT cercanos a 1. Estos resultados no eran suficientemente altos para generar un interés en los organismos de financiación y la mayoría de los desarrollos se hicieron a nivel industrial. Debido a ello, la mayoría de los módulos comerciales desarrollados hasta esa fecha estaban basados en Bi_2Te_3 para aplicaciones a temperatura ambiente, como son calentadores para los asientos del coche, disipación de calor en circuitos integrados o neveras portátiles.

Para dispositivos de generación de potencia a alta temperatura, los materiales más conocidos hasta los años 80 fueron las aleaciones de Si-Ge [6]

A mediados de los años 90, con la publicación de nuevas teorías que predecían eficiencias superiores al 15 %, y el descubrimiento de nuevos materiales termoeléctricos con propiedades interesantes, el mundo científico centró su atención en este campo, dando un nuevo impulso a la termoelectricidad.

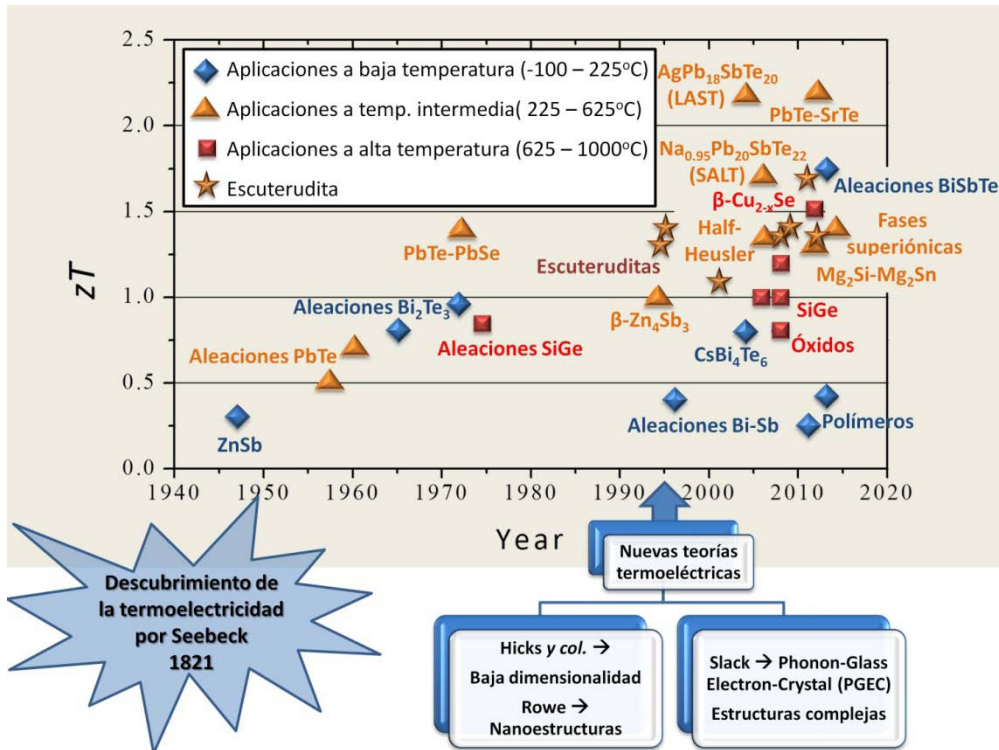


Figura 1.4. Resumen de algunas de las mejores zT de materiales termoeléctricos en volumen en función del año de publicación. Los colores dependen de las temperaturas de aplicación: los diamantes azules son compuestos con aplicaciones a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, los triángulos de color naranja son compuestos que operan a temperaturas intermedias (225-625 °C) y los cuadrados rojos son materiales de altas temperaturas (625-1000 °C). Las estrellas amarillas muestran los resultados más relevantes de las Escuteruditas.

1.3 Aproximaciones recientes para la mejor eficiencia de los materiales termoeléctricos

1.3.3.1 Conceptos básicos de las propiedades termoeléctricas

Aunque los primeros materiales utilizados para generar el efecto Seebeck fueron metales, ya a finales del siglo XIX comenzaron a estudiar semiconductores por presentar mejores propiedades termoeléctricas.

Como se puede observar en la Figura 1.5, para obtener una alta figura de mérito es necesario un compromiso entre las tres propiedades

fundamentales de las cuales depende un material para ser un buen termoelectrico: Coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica y conductividad térmica.

El coeficiente Seebeck al cuadrado por la conductividad eléctrica ($S^2 \cdot \sigma$) es llamado factor de potencia, y adquiere un máximo entre las concentraciones de portadores de 10^{19} - 10^{21} cm^3 , que suelen ser las concentraciones de portadores típicas para un semiconductor altamente dopado.

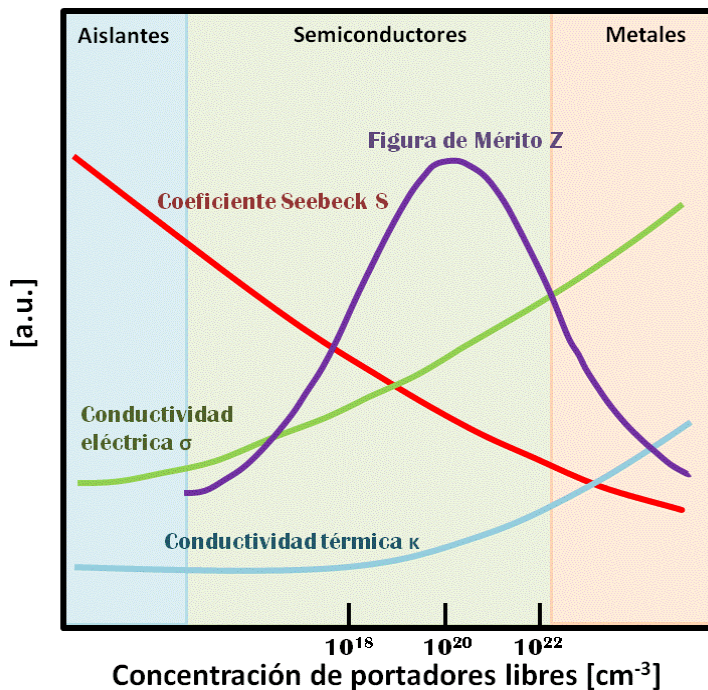


Figura 1.5. Propiedades termoelectricas en función de la concentración de cargas [15].

Slack formuló los cinco puntos básicos para conseguir materiales con una alta eficiencia [16]:

1. Reducción de la conductividad térmica de red
2. Alta movilidad de portadores en semiconductores
3. La masa efectiva de densidad de estados m^* debe ser igual a la masa de electrones libres m_0

4. La energía de la banda prohibida E_g debería ser igual o mayor a 0.25 eV [17].

5. μ , κ_f y m^* (movilidad de los portadores, contribución fonónica de la conductividad térmica y masa efectiva respectivamente) son independientes de la concentración de portadores de cargas n , y κ_f y m^* son independientes de la temperatura T .

Para comprender mejor la relación entre las propiedades termoeléctricas, es necesario introducir el concepto de concentración de cargas, del cual dependen todas ellas. Los aislantes y semiconductores poseen baja concentración de cargas, y por tanto un coeficiente Seebeck alto, dado la relación

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (1.6)$$

donde α es el coeficiente Seebeck, k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, m^* es la masa efectiva de los portadores, n es concentración de portadores y T la temperatura.

Sin embargo, la conductividad eléctrica disminuye en este caso dada la relación

$$1/\rho = \sigma = n e \mu \quad (1.7)$$

siendo n la concentración de portadores de carga, e es la carga del electrón y μ la movilidad de portadores libres.

Otro factor a tener en cuenta es la masa efectiva de los portadores de carga, ya que un valor alto de la masa efectiva mejora el coeficiente Seebeck, pero empeora la conductividad eléctrica. La masa efectiva está relacionada también con la movilidad de los portadores de carga, pero esta relación es compleja, dependiendo de la estructura electrónica, de los mecanismos de dispersión y de la anisotropía del material.

Debido a que el valor del factor de potencia está sujeto a estas restricciones, muchos de los esfuerzos realizados en los últimos años para

mejorar la figura de mérito han estado enfocados en la disminución de la conductividad térmica.

La conductividad térmica de un material depende de dos contribuciones: el transporte de calor por electrones y huecos (parte eléctrica) κ_e y la conductividad térmica de la red cristalina, dada por el transporte de los fonones a través del material κ_f .

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f \quad (1.8)$$

siendo

$$\kappa_e = L\sigma T = ne\mu LT \quad (1.9)$$

donde κ_e es la contribución electrónica de la conductividad térmica, n es la concentración de portadores de cargas, e es carga del electrón, μ es la movilidad de los portadores, L es el factor de Lorenz $2.4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2/(\text{K.C})^2$ para los electrones libres y T es la temperatura.

Observamos que los portadores de carga también influyen en la contribución eléctrica de la conductividad térmica, por tanto, todos los esfuerzos se centraron en reducir la contribución fonónica de la conductividad térmica.

Como se comentó anteriormente, se han seguido dos líneas en la mejora de los materiales termoeléctricos, mediante las cuales se predecían aumentos en la eficiencia mayores del 15 %, lo que dio un nuevo impulso a la investigación de nuevos materiales termoeléctricos.

1.3.3.2 Nuevas estrategias para los retos de la termoelectricidad

Estas nuevas estrategias para mejorar las eficiencias termoeléctricas se podrían resumir en dos aspectos fundamentales: la nanoestructuración y el estudio de nuevos materiales con estructuras complejas.

La primera se basa en el efecto de reducir la dimensionalidad de los materiales termoeléctricos por nanoestructuración. Esta mejora vendría dada por la reducción de la conductividad térmica mediante la creación de centros de dispersión de fonones a través del aumento de defectos y límites de grano (Rowe, 1981 [18]) y el aumento del factor de potencia por efecto

de confinamiento cuántico (Hicks y Dresselhaus, 1993 [19]). Mediante la reducción de la dimensionalidad, aparecerían nuevos estados de densidad cerca del nivel de Fermi por efecto del confinamiento cuántico, mejorando el factor de potencia. Por otro lado, al reducir la dimensionalidad a nanohilos o puntos cuánticos, las dimensiones se acercarían al camino libre medio (λ_{ph}), dispersando los fonones, del cual depende también la conductividad térmica de la red mediante la ecuación

$$\kappa_f = \frac{1}{3} (C_v v_s \lambda_{ph}), \quad (1.10)$$

donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante, v_s es la velocidad del sonido y λ_{ph} el camino libre medio de los fonones, mejorando notablemente la figura de mérito.

Experimentalmente se comprobó que esta nanoingeniería de los materiales reduce significativamente la conductividad térmica de la red [20-21], aunque el segundo punto de los efectos del confinamiento cuántico sobre el factor de potencia aún está por demostrar.

El segundo enfoque se centra en nuevos materiales complejos con propiedades "vidrio para los fonones y cristal para los electrones" (Phonon-glass Electron-crystal, PGEC), propuesto por Slack [16, 22]. En este tipo de materiales, los huecos en la estructura cristalina pueden ser llenados con átomos de elementos pesados, actuando como resonadores y aumentando el número de centros de dispersión de fonones, reduciendo por tanto la conductividad térmica de red de manera significativa. La característica principal de estos materiales termoeléctricos es que pueden transportar la corriente eléctrica como un cristal, pero se comportan como materiales amorfos con respecto a la conductividad térmica. Algunos de los ejemplo más conocidos son las Escuteruditas, los Clatratos y fases β - Zn_4Sb_3 .

Las estrategias más recientes para mejorar los sistemas termoeléctricos están enfocadas en desacoplar el factor de potencia (Coeficiente Seebeck) y la conductividad térmica, a través de materiales complejos nanoestructurados [5]. La mejora del Factor de potencia se centra en la modificación de la estructura de banda cerca del nivel Fermi,

mediante el incremento de la masa efectiva a través del dopado [23]. Sin embargo, es necesario un equilibrio entre altas masas efectivas y movilidades, así como la optimización de la concentración de portadores de carga. Por lo tanto, gran parte de la investigación se ha centrado en reducir la conductividad térmica de la red, creando diferentes mecanismos de dispersión de fonones, pero manteniendo el flujo de electrones [24].

En la Figura 1.6 están representadas las principales estrategias para reducir la conductividad térmica de red conocidas hasta hoy, y los materiales que engloban [25]. Por supuesto, no es algo cerrado, sino que en un mismo material pueden emplearse varias aproximaciones. Estos fenómenos físicos no solo afectan a la dispersión de fonones, sino también en ocasiones a la estructura de bandas del compuesto, modificando el factor de potencia.

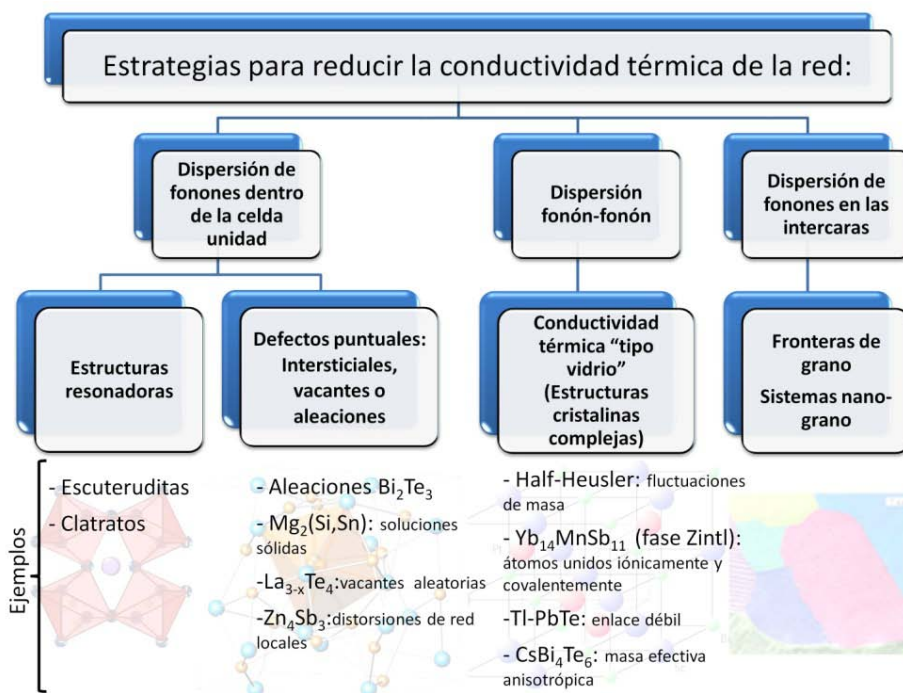


Figura 1.6. Diferentes estrategias para reducir la conductividad térmica de la red mediante dispersión de fonones, y algunos ejemplos de familias de materiales donde estos efectos se ven mejor representados [26].

1.3.4 Estado del arte de diferentes materiales termoeléctricos

Como se mencionó anteriormente, se considera un buen material termoeléctrico aquel con un alto factor de potencia (en torno $1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$), y una baja conductividad térmica ($1 \cdot 5 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$), es decir, una figura de mérito alta. Sin embargo, hay otros factores que influyen también en el interés por diferentes familias de materiales como futuros materiales termoeléctricos, relacionados con la estabilidad térmica y mecánica, la abundancia de los elementos, su coste, su producción a gran escala, así como la buena reproducibilidad en la transferencia tecnológica a la industria, y finalmente su toxicidad, generando un gran interés materiales libres de plomo y/o telurio.

En el siguiente apartado haremos un breve resumen de los logros conseguidos dependiendo de las temperaturas de aplicación de los distintos materiales termoeléctricos. Resaltar que todos estos materiales son nanoestructurados en volumen. Para cada temperatura se han descrito diferentes materiales tipo-p y n (Figura 1.7.(a) y 1.7.(b), respectivamente).

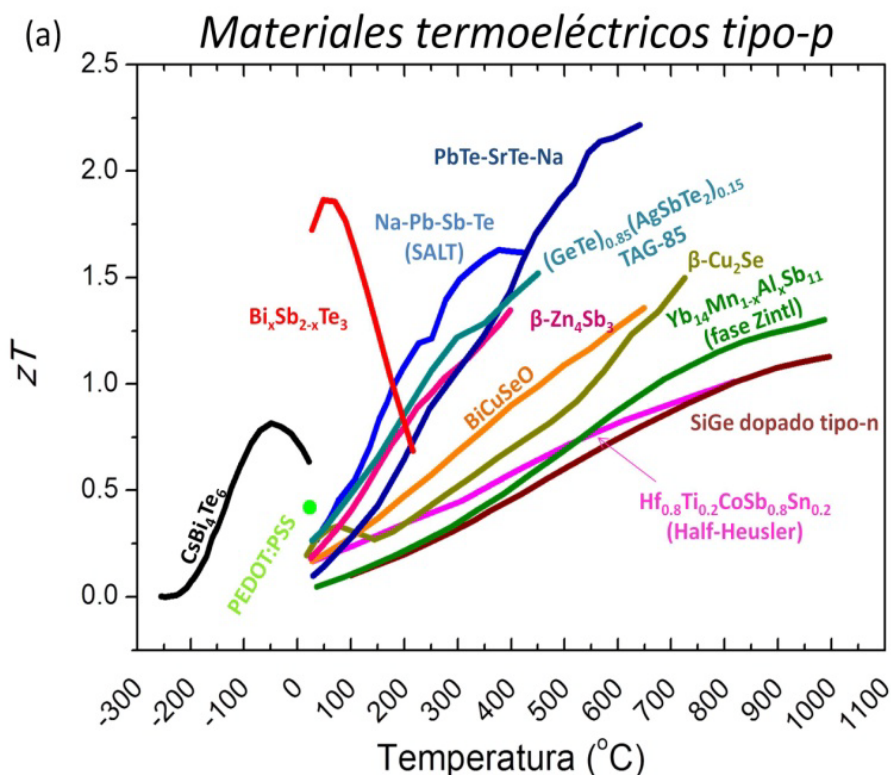


Figura 1.7. (a) Resumen de las mejores zT hasta la fecha, de diferentes materiales termoeléctricos en volumen, dependiendo de su temperatura de aplicación, para materiales termoeléctricos tipo-p CsBi_4Te_6 [27], polímero PEDOT:PSS [28], $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [29], Na-Pb-Sb-Te (SALT) [30], PbTe-SrTe-Na [31], $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15} + 2\% \text{Dy}$ [32], $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ [33], BiCuSeO [34], $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ [35], $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ (fases Zintl) [36], $\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (Half-Heusler) [37] y aleaciones de SiGe dopados con B [38];

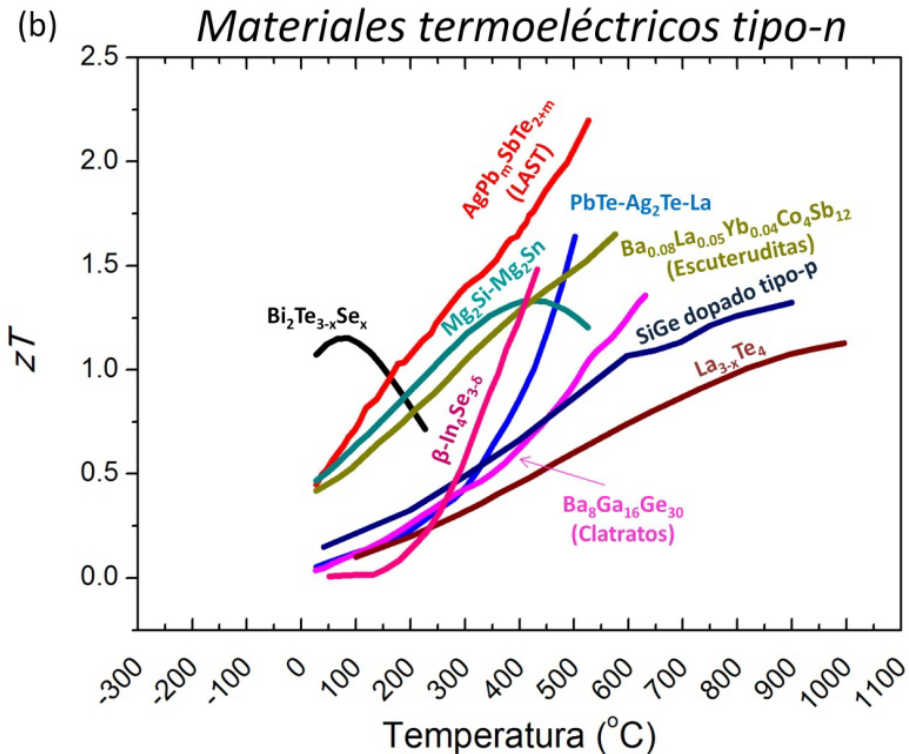


Figura 1.8. (b) Resumen de las mejores zT hasta la fecha, de diferentes materiales termoeléctricos en volumen, dependiendo de su temperatura de aplicación, para materiales termoeléctricos tipo-n $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x + 1\% \text{Cu}$ [39], $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST) [40], $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ [41], $\beta\text{-In}_4\text{Se}_{3-6}$ [42], $\text{PbTe-Ag}_2\text{Te-La}$ [43], $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (Escuteruditas) [44], $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (Clatratos) [45], aleaciones SiGe dopadas con P [46] y $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ [47].

1.3.4.1 Materiales termoeléctricos para aplicaciones a temperatura ambiente y bajas temperaturas

El sistema binario Bi-Sb ha sido muy estudiado por sus propiedades termoeléctricas a baja temperatura, entre -200 y -170°C , obteniéndose $zT > 0.4$ para compuestos monocristalinos [48]. Cabe destacar la drástica reducción de la zT cuando se trabaja con muestras policristalinas, dada su fuerte relación con el tamaño de grano y la composición.

Otro tipo de material que posee buenas propiedades termoeléctricas a bajas temperaturas es el CsBi_4Te_6 , el cual está relacionado con los calcogenuros mixtos, compuestos ternarios y cuaternarios con

estructuras complejas derivadas de la tetradimita. Este tipo de estructura resulta en una alta anisotropía estructural, y por tanto, en una conductividad térmica baja. El CsBi_4Te_6 puede doparse tipo-p o n, obteniéndose resultados de zT de 0.8 a -50°C para el compuesto dopado con 0.06 % de SbI_3 [27].

Los materiales termoeléctricos para aplicaciones a temperatura ambiente están basados normalmente en aleaciones de telururo de bismuto, y son los que siguen liderando la industria gracias a las aplicaciones Peltier. Esta familia de compuestos presentan altas figuras de mérito, en gran parte por su baja conductividad térmica [49-51]. Así, por ejemplo, se han obtenido figuras de zT de 1.86 a 47°C o de 1.75 a -3°C para el compuesto con conductividad tipo-p dopado con antimonio $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, con conductividades térmicas menores de $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente [29, 52]. Para el compuesto de telururo de bismuto dopado con selenio, no se conseguía sobrepasar el umbral de 1 de figura de mérito desde hace más de 50 años. Sin embargo, recientemente se obtuvieron valores de zT entre 1-1.2 alrededor de 125°C [39, 53]. Esta mejora se debió en gran medida a la nanoestructuración del material y la ordenación de los granos perpendicularmente a la dirección de prensado, ya que es un compuesto anisotrópico (Figura 1.8 (a)) [53].

A pesar de los buenos resultados de figura de mérito para aplicaciones de refrigeración, la toxicidad, alto coste y baja estabilidad mecánica de estas aleaciones son sus principales inconvenientes (véase la Tabla I). Por tanto, en el estudio de nuevos materiales termoeléctricos a temperatura ambiente, se ha centrado en encontrar materiales que suplan estos inconvenientes, como son los polímeros semiconductores.

Fue a finales de los 70 con el descubrimiento del poliacetileno dopado cuando se empezó a estudiar este tipo de materiales como prometedores materiales termoeléctricos. Aunque la figura de mérito aún está lejos de los análogos inorgánicos, las ventajas que ofrecen estos polímeros son el fácil procesado, la no toxicidad y abundancia de sus elementos, flexibilidad y bajo coste. Como ejemplos de buenos polímeros

termoeléctricos están los poliacetilenos, polipirroles, polianilinas, politiofenos (PT), PEDOT y poli(2,7-carbazoles) [54].

Los polímeros se caracterizan por su baja conductividad térmica (aprox. $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Sin embargo, es necesario optimizar la conductividad eléctrica a través del dopado, encontrando un equilibrio con el coeficiente Seebeck, para maximizar el factor de potencia. Este dopado suele hacerse normalmente química o electroquímicamente, y los más comunes, para dopar tipo-p, son yodo, cloruro de hierro (III), sulfónico de alcanfor, ácido (CSA), ácido metanosulfónico, pentacloruro de arsénico, hexafluorofosfato, y otros.

Los mejores resultados para polímeros termoeléctricos son de zT 0.25 a temperatura ambiente para el Poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con ácido tosílico (PEDOT-Tos) [55] y zT de 0.42 para el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) PEDOT:PSS (Figura 1.8 (b)) [28].

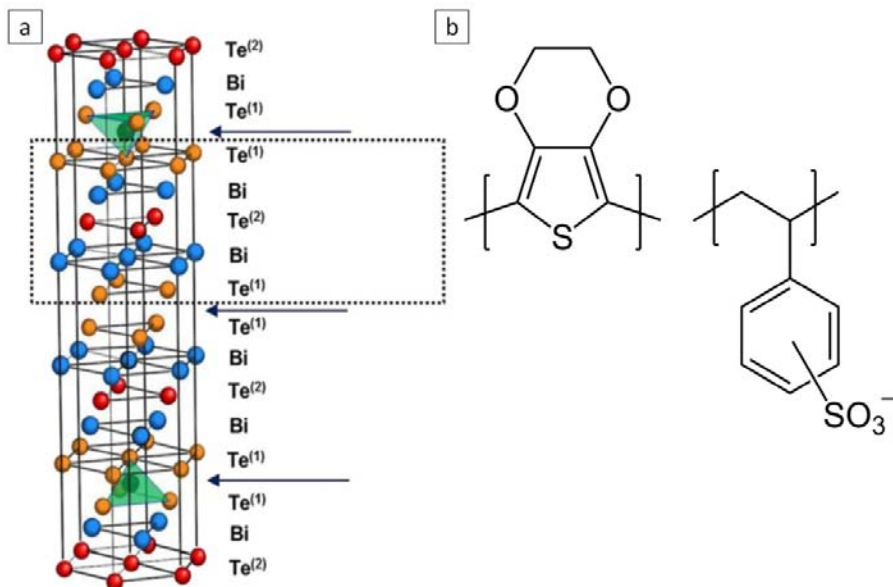


Figura 1.9. Ejemplos de compuestos con buenas propiedades termoeléctricas a baja temperatura (a) Estructura anisotrópica del Bi_2Te_3 [39]; (b) Monómeros de tiofeno y de sulfonato de poliestireno de sodio, de los cuales se forma el polímero eléctricamente conductor PEDOT:PSS [28].

1.3.4.2 Materiales termoelectricos para aplicaciones a altas temperaturas

Dentro de estos materiales, el compuesto más estudiado siempre ha sido la aleación silicio-germanio, teniendo su temperatura de máxima eficiencia alrededor de 925 °C.

El interés por este material comenzó en 1960, cuando se descubrió que al aumentar la temperatura, disminuía considerablemente la conductividad térmica, cayendo a niveles de $5\text{-}10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La gran estabilidad química y térmica a altas temperaturas, los han hecho materiales ideales para aplicaciones espaciales, concretamente en satélites con misiones de exploración en órbitas alejadas del sol.

En los últimos años se han conseguido importantes avances en este tipo de materiales, obteniéndose zT de 1.3 para la aleación $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ tipo-n [46, 56], y zT de aproximadamente 1 para la aleación dopada con boro, tipo-p [38]. Estos avances han sido conseguidos en gran parte por la nanoestructuración del material.

Dentro de los calcogenuros de tierras raras, un compuesto que presenta propiedades termoelectricas muy interesantes a altas temperaturas es el compuesto $\text{La}_3\text{Te}_{4-x}$. Dopado con Yb, se han conseguido valores de zT de 1.2 a 1000 °C [47].

Las fases Zintl despiertan como nuevos materiales con estructuras cristalinas complejas con grandes posibilidades en aplicaciones a altas temperaturas. Se describen como materiales intermetálicos, formados normalmente por elementos alcalino o alcalino-térreos y metales o metaloides (Figura 1.9. (a)). Tienen como característica común el ser semiconductores con un bandgap pequeño y exhibir estructuras cristalinas complejas. El primer compuesto descubierto de la familia Zintl como buen material termoelectrico fue el $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, con una zT de aproximadamente 1 a 925 °C [57], y de 1.3 a 950 °C para este mismo compuesto dopado con aluminio [36]. Este valor viene propiciado fundamentalmente por una baja conductividad térmica, en el rango de $0.7\text{-}0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entre -73 y 1000 °C. Otra familia de fases Zintl basadas en antimonio son los compuestos

$\text{Ca}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$ (M=Al, Ga, In), con buenas expectativas para materiales termoeléctricos con aplicaciones a alta temperatura.

Un tipo de materiales que se han comenzado a estudiar a partir del 2000 y que ahora mismo tiene gran auge son los óxidos termoeléctricos. Debido a su fuerte carácter iónico y bajas movilidades, no se habían estudiado en profundidad como posibles materiales termoeléctricos. El descubrimiento del óxido NaCo_2O_4 despertó el interés de la comunidad científica al ser un óxido con buenas eficiencias gracias a su estructura laminada desordenada (Figura 1.9. (c)). Este compuesto presenta zT de 0.7-0.8 a 727 °C [58]. Otros compuestos diferentes basados en el cobalto se estudiaron posteriormente como $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_y$, siendo el mejor compuesto hasta la fecha el $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$, con una zT de 1.4 a 650 °C [34], para conductividad tipo-p. Como compuesto tipo-n, el ZnO dopado con Al es un material prometedor con buenas propiedades termoeléctricas (zT 0.3 a 727 °C). Aunque sus eficiencias aún son bajas en comparación con otro tipo de materiales termoeléctricos, poseen grandes ventajas como baja toxicidad, estabilidad térmica y su resistencia a la oxidación, así como el bajo coste [59].

Por último, dentro de los nuevos materiales se encuentran las fases iónicas con propiedades "Líquido para los fonones y cristal para los electrones" (Phonon-liquid Electron-crystal, PLEC). Un ejemplo de este tipo de compuestos es el Cu_{2-x}Se , con figuras de mérito de 1.5 a 727 °C debido a las bajas conductividades térmicas que posee, de $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [35]. Estas propiedades se deben a que el selenio forma redes cúbicas centradas en la cara, por donde conduce eléctricamente, mientras que los iones de cobre están altamente desordenados alrededor de la subred cristalina, con una movilidad "como los líquidos" y comportamiento superiónico, lo que reduce considerablemente la conductividad térmica (Figura 1.9. (b)).

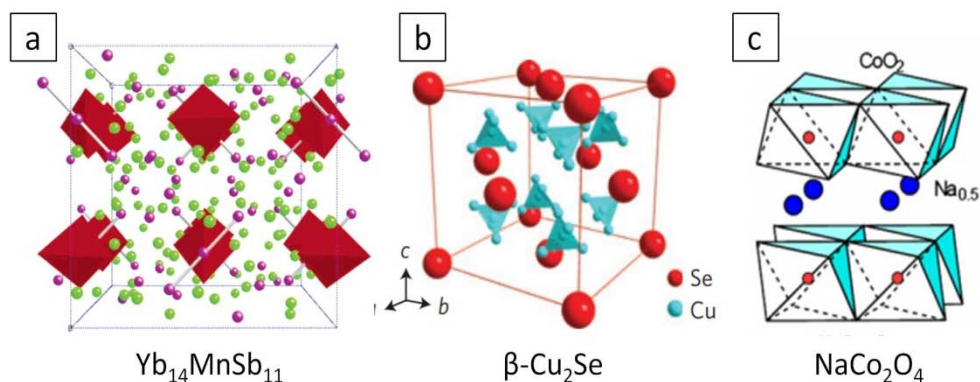


Figura 1.10. Ejemplos de materiales termoeléctricos con aplicaciones a altas temperaturas con estructuras cristalinas complejas: (a) fase Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [57]; (b) compuesto PLEC $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ [35] y (c) ejemplo de óxido termoeléctrico NaCo_2O_4 [60].

1.3.4.3 Materiales termoeléctricos para aplicaciones a temperaturas intermedias

Este tipo de materiales con altas eficiencias entre los 225 y 625 °C son muy interesantes sobre todo en aplicaciones para la industria del automóvil o en aplicaciones de recuperación de calor residual en incineradoras.

Dentro de este tipo de materiales podemos diferenciar entre dos tipos de aproximaciones para mejorar la figura de mérito:

- Formación de “soluciones sólidas” y dopado: Telururos de plomo, compuestos LAST, SALT, etc. y derivados del silicio.
- Nuevas estructuras cristalinas complejas, basadas en la teoría PGEC, donde la relación entre la conductividad eléctrica y la térmica se intenta minimizar lo máximo posible. Dentro de este tipo de nuevos materiales se encuentran los compuestos Half-Heusler y fases superiónicas, formando superredes y estructuras laminadas complejas, y Clatratos, fases de $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ y Escuteruditas, como estructuras resonadoras.

“Soluciones sólidas”

Los compuestos basados en telururo de plomo para aplicaciones a temperaturas intermedias poseen las figuras más altas a temperaturas

intermedias [31, 50]. Gracias a la nanoestructuración, se ha conseguido superar la barrera de zT mayor de 2 para materiales en volumen tipo-p, obteniéndose un zT de 2.2 a 642 °C para PbTe dopado con un 4 % de SrTe y un 2 % de Na [31], mediante la reducción de la conductividad térmica del material, y la generación de más densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Obtener altas eficiencias en compuestos de plomo tipo-n ha sido más complicado. No obstante, se han conseguido altas figuras de mérito con aleaciones de PbTe-Ag₂Te dopado con lantano, con una zT de 1.6 a 500 °C [43].

Dentro de la familia de los materiales basados en telurio se encuentran los compuestos AgPb_mSbTe_{2+m} (llamados LAST: **L**ead (plomo)-**A**ntimony (antimonio) - **S**ilver (plata) - **T**ellurium (telurio)), (GeTe)_{1-x}(AgSbTe₂)_x llamados TAGS (**T**elurio - **A**ntimonio - **G**ermanio - **S**ilver (plata) (**S**ilver)), SALT (Na_{1-x}Pb_mSb_yTe_{m+2}) y LASTT (dopados además con estaño). Aunque durante mucho tiempo se creyó que eran soluciones sólidas, se ha demostrado que la baja conductividad térmica en este tipo de materiales se debe a diferentes fases coexistiendo, y que son inhomogéneas en la nanoescala (Figura 1.10. (a)) [61]. Se han llegado a obtener valores de zT de 1.7 a 377 °C para el compuesto tipo-p Na_{0.95}Pb₂₀SbTe₂₂ (SALT) [30], y valores de zT de 2.2 a 527 °C para el compuesto tipo-n AgPb₁₈SbTe₂₀.(LAST) [40]. El hecho de tener dos materiales de la misma familia con diferente conducción, uno tipo-p y otro n, los hace muy interesantes para las aplicaciones en módulos a media temperatura. Sin embargo, como desventajas, cabe destacar tanto la utilización del plomo como la complejidad de la aleación.

Otros materiales interesantes en el campo termoeléctrico son los siliciuros de magnesio, debido a la abundancia del silicio como elemento, son materiales no tóxicos, poseen altos puntos de fusión y alta resistencia mecánica y química, y las complejas estructuras de conducción, lo que conlleva varios mecanismos de transporte electrónico. Debido a esta estabilidad, se plantean como un material con un futuro prometedor. Se han obtenido compuestos de Mg₂Si dopados con diferentes elementos como con Bi [62] (zT de 0.86 a 589 °C) o con Sb [63] (zT de 0.56 a 589 °C) para el tipo-n, y soluciones sólidas de Mg₂Si-Mg₂Sn dopado con Ga, con una zT de

0.35 a 370 °C, para el tipo-p. Soluciones sólidas de $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$, con conducción tipo-n, han llegado a presentar valores de zT de 1.3 a 427 °C [41].

Nuevos materiales con estructuras cristalinas complejas

Los compuestos Half-Heusler basados en la fórmula MNiSn (siendo $M=\text{Zr, Hf, Ti}$), son los que mejores propiedades termoeléctricas presentan, con posibles aplicaciones a temperaturas intermedias-altas. La estructura cristalina consiste en tres redes interpenetradas cúbicas centradas en el cuerpo (fcc), y una subred vacía. Modificando el nivel de llenado de esta subred, y diferentes dopajes en las anteriores, es posible mejorar la eficiencia termoeléctrica "desacoplando" las propiedades eléctricas de las térmicas. Sin embargo, la conductividad térmica sigue siendo aún alta, obteniéndose valores de zT de 0.9 para el compuesto $\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ a 625 °C o de 1.0 a 800 °C para el compuesto tipo-p $\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ [64-65].

Dentro de la familia de los seleniuros, caben destacar las fases superiónicas formadas por CuCrSe_2 y AgCrSe_2 (Figura 1.10. (c)). Su estructura cristalina se describe como láminas de octaedros distorsionados de CrSe_2 , donde los iones M^+ se sitúan llenando los espacios tetragonales en las interláminas [66]. Esta singular estructura hace posible la separación del transporte eléctrico, a través de los enlaces covalentes de las láminas, de la zona de dispersión de fonones, los iones M^+ desordenados a altas temperaturas, obteniéndose, por ejemplo, figuras de mérito de 1.4 a 500 °C para el nanocomposite $(\text{CuCrSe}_2)_{0.5}(\text{AgCrSe}_2)_{0.5}$ [67]. Uno de los mayores impedimentos para este tipo de material es la complejidad en transferirlo a la industria (Ver tabla I).

Y por último, dentro de las estructuras complejas, veremos las estructuras con resonadores. Este tipo de compuestos se caracterizan por estructuras cristalinas que pueden alojar átomos huésped, actuando como resonadores y reduciendo así la conductividad térmica mediante dispersión de fonones. Ejemplos de este tipo de estructuras son los Clatratos, fases $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ y las Escuteruditas.

Los Clatratos se caracterizan por su baja conductividad térmica. Hay dos tipos principales de estructuras, llamadas Tipo I y Tipo II, las cuales poseen una fórmula $A_xB_yC_{46-y}$ o $A_xB_yC_{136-y}$, donde A es un metal alcalino o alcalinotérreo y B y C átomos de los grupos III y IV (normalmente Si, Ge, Al, Ga o Sn). Los átomos de tipo B y C crean una estructura, en cuyas cavidades se alojan los átomos A (Figura 1.10. (b)). Se han obtenido resultados prometedores como por ejemplo zT de 1.35 a 627 °C para un monocristal de $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, con una conductividad térmica de $1.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 627 °C [45]. Un ejemplo del Tipo III de Clatratos, formulados como $X_{24}E_{100}$, sería el compuesto $Ba_{24}Ga_xGe_{100-x}$, con el cual se han conseguido zT de 1.25 a 672 °C, y conductividades térmicas de $0.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [68]. En estos compuestos, la conductividad térmica no solo se ve reducida por el efecto resonador de los átomos huésped en las cavidades, sino por la naturaleza de la estructura. Por tanto, hay predicciones teóricas de interesantes mejoras dopando óptimamente la estructura.

Otro compuesto muy estudiado es el material $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ por sus posibles aplicaciones a temperaturas intermedias. Los altos valores obtenidos de zT , mayores de 1, son debidos a dos factores: una baja conductividad térmica, relacionada con el desorden de la estructura, y la estructura electrónica de un semiconductor altamente dopado [69]. El mayor impedimento en aplicaciones para este tipo de materiales es la descomposición que sufren a ZnSb o Zn , siendo necesario para su estabilidad atmósfera de argón o vacío.

Las Escuteruditas las veremos en más detalle en el apartado 1.3, pero cabe destacar las altas zT que se han obtenido, de 1.7 a 577 °C [44] (Ver tabla I).

Como se puede observar en la Tabla I, los materiales con un futuro más prometedor para aplicaciones a temperaturas intermedias son los siliciuro de magnesio y aleaciones, compuestos Half-Heusler y compuestos basados en el concepto PGEC, como Escuteruditas. Se esperan considerables mejoras en las figuras de mérito de estos compuestos en un espacio corto de tiempo. Entre estos materiales termoeléctricos con una alta eficiencia y que carecen de telurio o plomo (elementos no deseados por las futuras

normativas europeas [70-71]) , las Escuteruditas se destacan por no ser altamente tóxicos y relativamente abundante, presentar valores altos zT , y ser mecánica y térmicamente estable, además de producirse actualmente a gran escala.

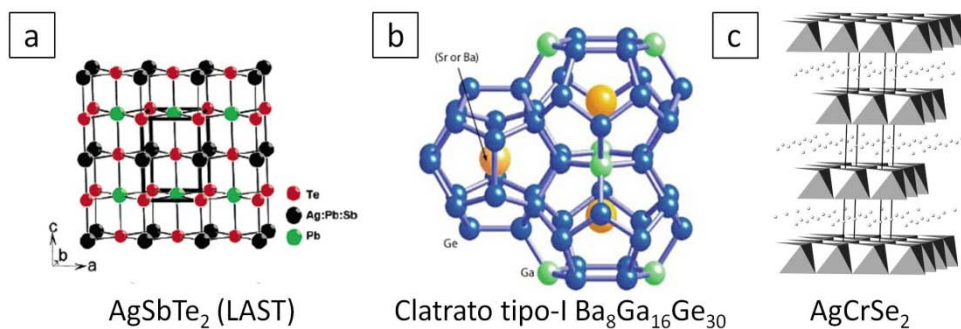


Figura 1.11. Ejemplos de materiales termoeléctricos con aplicaciones a temperaturas intermedias (225-625 °C) (a) soluciones sólidas basadas en telururo de plomo [61]; (b) y (c) estructuras cristalinas complejas del tipo resonadores (clatratos) [72] y fases superiónicas [66] (familia de los seleniuros), respectivamente.

Tabla 1.I. Resumen de algunas de las familias termoeléctricas más conocidas: su temperatura de operación; valores de zT máximos hasta la fecha; estabilidad térmica, mecánica y química; toxicidad/impacto ambiental; disponibilidad de materias primas, posibilidad de producción a gran escala y si se ha descrito la fabricación del dispositivo, de acuerdo con los datos publicados. Código de colores: verde (favorable o seguro), rojo (desfavorable o inseguro), naranja (intermedio), signo de interrogación: ninguna información encontrada en la literatura.

		Temp. operación (°C)	zT	Estab. mecánica	Estab. térmica	Estab. química	Nivel de toxicidad	Disp. de materias primas	Producción a alta escala	Ref
Baja temp.	Aleaciones Bi_2Te_3	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (tipo-p)	47	1.86						25
		$\text{Bi}_7\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (tipo-n)	~100	1.15						35
	Polímeros	PEDOT:PSS	~25	0.42					?	24
Temperatura intermedia	$\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ (LAST)	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (tipo-n)	525	2.2						36
		$\text{Na}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ (SALT, tipo-p)	377	1.7						26
	PbTe	Doped with 4%SrTe and 2% Na (tipo-p)	642	2.2						27
		PbTe-Ag ₂ Te doped with La (tipo-n)	502	1.6						39
	Mg_2Si	$\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$ (tipo-n)	427	1.3	?				?	37
	Fases superiónicas	$(\text{CuCrSe}_2)_{0.5^-}$ $(\text{AgCrSe}_2)_{0.5}$	500	1.4						59
	Estructuras PGEC	Clatratos $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	627	1.35						41
		$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	397	1.3					?	29
		Escuteruditas $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	577	1.7						40
	Half-Heusler	$\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$	800	1.0						33
Alta temp.	SiGe	SiGe tipo-n	900	1.3						42
	PLEC	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	727	1.5					?	31
	Fases Zintl	$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$	950	1.3						32
	Óxidos	$\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$	650	1.4						30

1.4. Escuteruditas

1.4.1 Parámetros estructurales y enlaces para Escuteruditas binarias

La Escuterudita es un tipo de mineral de los arseniuros, descubierto por primera vez en Noruega en el año 1845, cuya composición responde a CoAs_3 , con hierro o níquel sustituyendo al cobalto. La fórmula general de las Escuteruditas es TPn_3 , donde T es un metal de transición, y Pn es un pnictogen. Oftedal fue el primero en describir esta estructura en 1928 [73] como una estructura cúbica (bcc) la cual contiene 32 átomos con un grupo espacial $Im\bar{3}$. La celda unidad consiste en ocho cubos del metal de transición T (siendo $T = \text{Co, Rh o Ir}$), ocupando los sitios $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), de los cuales seis de estos ocho cubos están llenos de rectángulos cuadrados del pnictogen Pn (siendo $Pn = \text{Sb, As o P}$) ocupando los sitios $24g$ (0, y, z). Los dos "huecos" que quedan en celda unidad, en los sitios $2a$ (0, 0, 0) o ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), pueden ser llenados por átomos con un radio iónico menor que la caja. La fórmula que describe la celda unidad para Escuteruditas binarias es $\square_2\text{T}_8\text{Pn}_{24}$, donde el símbolo \square hace alusión a los huecos que pueden ser ocupados por un elemento de las tierras raras o alcalino-térreo. Es más común describirla como la mitad de la celda unidad $\square\text{T}_4\text{Pn}_{12}$, la cual es isoelectrónica con 72 electrones de valencia.

Este primer modelo descrito por Oftedal asumía que la distancia entre los átomos pnictogen era la misma ($d_1 = d_2$) y por tanto, posiciones octaédricas regulares para estos átomos. Fue en los años setenta cuando Kjekshus *et al* probaron experimentalmente que ninguna de las Escuteruditas binarias cumplía la relación de Oftedal $2(y+z)=1$, con lo que los anillos de pnictogen eran más rectangulares que cuadrados, y la estructura se podía describir como una estructura tipo perovskita ReO_3 distorsionada [74]. Kjekshus atribuyó estas distorsiones rectangulares al ambiente anisotrópico y a la presencia de los dos huecos en la estructura por celda unidad (Figura 1.11. (b)).

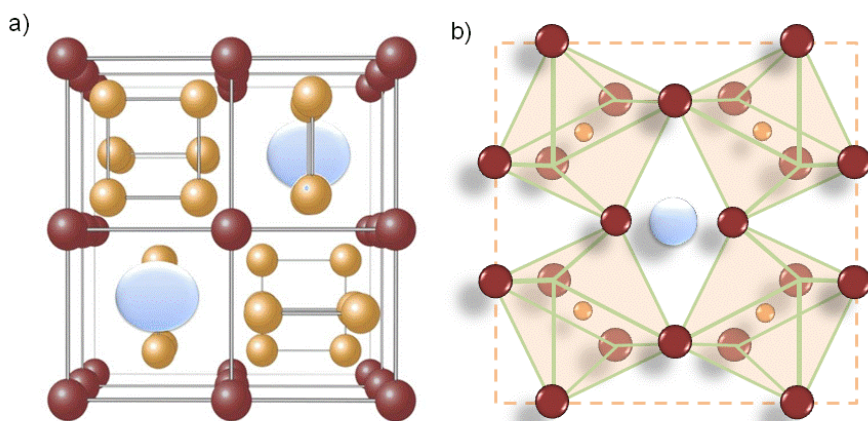


Figura 1.12. Celda unidad de las Escuteruditas (a) descrita por Oftedal en 1928 [73]; (b) definida por Kjekshus [74], donde se representa el entorno octaédrico distorsionado del átomo metálico. Para ambas imágenes, el metal de transición está representado por esferas de color rojo, los átomos pnictogen por esferas de color amarillo y los huecos de la estructura, que pueden ser llenados por átomos de gran peso atómico, por esferas de color azul claro.

Estas distorsiones en la red se entienden mejor al observar los enlaces entre los átomos. La naturaleza de los enlaces en las Escuteruditas es predominantemente covalente. La distancia entre átomos metálicos es demasiado grande para formar enlace, por lo tanto, las interacciones son entre los átomos pnictogen, formando los anillos Pn_4 , y los iones metálicos con el pnictogen. La configuración de electrones de valencia de los átomos pnictogen es del tipo ns^2np^3 , dando cinco electrones al enlace. Dos de estos electrones se utilizan para el enlace con los otros dos átomos pnictogen más cercanos, y los tres electrones de valencia restantes se usan para el enlace con los dos átomos metálicos más cercanos. Desde la perspectiva del átomo metálico, contribuye a tres electrones por enlace con los seis átomos pnictogen vecinos, resultando en una hibridación octaédrica de los orbitales d^2sp^3 . Esto genera un entorno octaédrico TPn_6 , en el cual se cumple la regla de los 18 electrones, 9 dados por los átomos pnictogen, y 9 de los electrones de valencia del átomo metálico. Esta configuración favorece el diamagnetismo y el carácter semiconductor de las Escuteruditas.

En la Tabla II se resumen los parámetro estructurales de varias Escuteruditas binarias, observándose en todos ellos esta distorsión en los cuadrados del pnictogen ($d_1 \neq d_2$). La estructura se puede definir por el parámetro de red a , y las distancias de los átomos pnictogen y y z .

Al aumentar la masa del átomo metálico, aumenta el parámetro de red. Igualmente se puede observar que las constantes de red así como el radio de vacío medio (R) son mayores en las Escuteruditas con antimonio.

Tabla 1.II. Parámetros estructurales de Escuteruditas binarias, basadas en fósforo (verde), arsénico (violeta) y antimonio (azul). Datos de Kjekshus y col. (1974) [74] y Nolas y col. (1996) [75].

	Parámetro de red (Å)	y (Å)	z (Å)	d T-Pn (Å)	d_1 Pn-Pn (Å)	d_2 Pn-Pn (Å)	R (hueco) (Å)
CoP₃	7.7073	0.3482	0.1453	2.222	2.240	2.340	1.763
RhP₃	7.9951	0.3547	0.1393	2.341	2.227	2.323	1.909
IrP₃	8.0151	0.3540	0.1393	2.345	2.233	2.340	1.906
NiP₃	7.8192	0.3540	0.1417	2.280	2.216	2.283	--
CoAs₃	8.2055	0.3442	0.1514	2.337	2.478	2.560	1.825
RhAs₃	8.4507	0.3482	0.1459	2.434	2.468	2.569	1.934
IrAs₃	8.4673	0.3477	0.1454	2.441	2.456	2.574	1.931
CoSb₃	9.0385	0.3351	0.1602	2.520	2.891	2.982	1.892
RhSb₃	9.2322	0.3420	0.1517	2.621	2.807	2.917	2.024
IrSb₃	9.2503	0.3407	0.1538	2.617	2.850	2.943	2.040

1.4.2 Escuteruditas basadas en CoSb₃

Las Escuteruditas basadas en antimonio son las más estudiadas para materiales termoeléctricos, ya que se caracterizan por altas movilidades, masas atómicas suficientemente grandes, bajas resistividades eléctricas y buenos coeficientes Seebeck. En concreto para el monocristal de la

Escuterudita binaria CoSb_3 , Caillat y *col.* encontraron que poseía una alta movilidad, de $3445 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y una concentración de cargas de $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente [76].

El CoSb_3 posee unas propiedades termoeléctricas muy prometedoras, con un alto factor de potencia ($30 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y un alto coeficiente Seebeck ($200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$). Sin embargo, la conductividad térmica es alta también ($8.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 25°C) con lo cual muchos de los esfuerzos se centran en reducir esta conductividad térmica para conseguir altos valores de zT [77].

La mejor figura de mérito para CoSb_3 sin dopar fue de 0.17 a 337°C [78]. Este valor se consiguió mediante la nanoestructuración y la compactación con prensado en caliente. Sin embargo, dependiendo de la síntesis y de la técnica de compactación, las propiedades del CoSb_3 cambian drásticamente, exhibiendo conductividades tanto tipo-p como tipo-n, y a veces, ambos comportamientos a la vez, cambiando de p a tipo-n a altas temperaturas. Este comportamiento tipo-n se relaciona normalmente a impurezas y/o deficiencia de antimonio en la muestra [79-83].

Podemos dividir en dos partes diferenciadas las aproximaciones para mejorar la eficiencia en el CoSb_3 :

- Modificar la estructura cristalina de la red mediante: a) la inserción de átomos huésped dentro de los huecos de la estructura, o b) mediante dopaje en posiciones de cobalto o antimonio, para generar defectos.

- Nanoestructuración y nanocomposites, en los cuales los defectos y las fronteras de grano ayuden a la dispersión de fonones y, por tanto, a reducir la conductividad térmica.

1.4.2.1 Escuteruditas rellenas

Dentro de las aproximaciones para reducir la conductividad térmica de la red en los compuestos basados en CoSb_3 , el introducir átomos huésped en los huecos de la estructura cristalina ha sido una de las más estudiadas.

Como recordamos, a principios de los 90, Slack proponía la teoría de los materiales PGEC [16, 22]. Según esta teoría, estos materiales debían poseer una celda unidad grande, átomos pesados en su estructura, pequeñas diferencias de electronegatividad entre los átomos constituyentes y una alta movilidad de cargas. En las Escuteruditas, estos átomos pesados se introducen en los huecos de la estructura actuando como osciladores independientes (efecto sonajero), interaccionando con los modos normales de los fonones y disminuyendo de esta manera la conductividad térmica [84]. Los átomos huésped no solo afectan a la conductividad térmica, sino que también mejoran la conductividad eléctrica debido a que son elementos electropositivos (por tanto, la conducción es tipo-n siempre). Sin embargo, casi no afectan a la estructura de bandas, por lo que no se modifica el coeficiente Seebeck.

Tradicionalmente, el rol del átomo huésped en la dispersión de los fonones estaba asociado al modo resonante, debido a las interacciones débiles entre el átomo y la estructura matriz. Este comportamiento resonante se apoyaba por la observación de modos localizados en dos experimentos diferentes: usando capacidad calorífica y medidas de dispersión neutrónica inelástica [85-86]. Sin embargo, aunque aun se usa este argumento, hay controversia respecto a este punto. El modelo resonante fue cambiado por los cálculos de las interacciones entre la matriz y el átomo huésped que realizaron Feldman y *col.*, donde mostraron que el resonador tenía un fuerte potencial armónico asociado con la movilidad del átomo en el hueco [87], así como por los experimentos llevados a cabo en Escuteruditas del tipo $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ llenadas con lantano o cerio, donde la propagación coherente de los fonones relacionados con los resonadores no era fácilmente explicable mediante el modelo existente [88].

Li y Mingo [89] llegaron a la conclusión usando cálculos *ab initio* que la reducción de la conductividad térmica en Escuteruditas rellenas pudiera ser debido a un aumento de las velocidades de dispersión inarmónicas, con una contribución de la reducción de las velocidades de grupo (esto es, la reducción del tiempo de vida del fonón).

En general, está aceptado que la introducción del átomo huésped modifica la dispersión de fonones para Escuteruditas rellenas, pero el mecanismo aun no está claro.

Es importante en este punto definir dos tipos diferentes de Escuteruditas rellenas:

- Compuestos binarios isoelectrónicos en los cuales se rellenan los huecos icosaédricos de la estructura. (Ver Figura 1.11 (a)) Este tipo de compuestos tienen un límite de fracción de llenado, y siempre presentan conductividad tipo-n.

- Escuteruditas no isoelectrónicas en las cuales los electrones que dona el átomo huésped estabiliza la estructura.

Ejemplo del primer grupo sería la Escuterudita rellena $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [44], y del segundo grupo son las Escuteruditas $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ o $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ [90-92].

El límite de fracción de llenado depende del radio del hueco de la estructura como del radio iónico, y por tanto, del estado de valencia del ión huésped. Chen y *col.* comprobaron los rangos de estabilidad del $r_{\text{ión}}/r_{\text{hueco}}$, concluyendo que sería entre 0.6 y 0.9 [93]. Este rango de estabilidad depende en gran medida del estado de oxidación del átomo huésped, siendo la fórmula

$$Y_{\text{máx}} = r_{\text{ión}}/r_{\text{hueco}} - 0.086n - 0.24$$

donde r es el radio y n es el estado de oxidación.

Se han realizado numerosas investigaciones tanto con metales alcalinos (Na, K y Rb), con alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba), elementos del grupo 13 (In, Tl) y elementos de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu y Yb). Shi y *col.* recogen en su revisión un resumen del límite de fracción teórico, y el experimental obtenido [94]. Encontraron también que las Escuteruditas parcialmente rellenas son muy sensibles a la diferencia de electronegatividad entre el antimonio y el átomo huésped, estableciendo una sencilla regla para predecir la estabilidad termodinámica de las

Escuteruditas rellenas $R_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$: $\chi_R - \chi_{\text{Sb}} > 0.8$, siendo χ_R y χ_{Sb} las electronegatividades del átomo introducido y del antimonio, respectivamente.

Gracias a la introducción de estos átomos huésped y la optimización de la concentración, se ha conseguido reducir hasta valores menores de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ las conductividades térmicas, obteniéndose así altas figuras de mérito. Los mejores resultados fueron obtenidos con las muestras de Yb, demostrándose que los elementos de las tierras raras actúan muy eficazmente introduciendo modos de vibración adicionales a bajas frecuencias, y por tanto dispersando los fonones de baja frecuencia de la red [95]. Para el $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ se obtuvieron valores de zT de 1.26 a 527°C [96] y para el $\text{Eu}_{0.27}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, un valor de 0.9 a 577°C , obteniéndose una de las conductividades térmicas más bajas, de $1.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente [97]. Otros valores prometedores mayores de uno se han obtenido con metales alcalinos (Na [98], K [99] o Li [100]) y alcalino-térreos (Ba [101], Ca [102] o Sr [103]) (Figura 1.12).

Sin embargo, parecía que se había llegado a un límite en la eficiencia con la introducción de un único átomo huésped. Fue con el estudio de Yang y *col* cuando se propuso la introducción de varios átomos dentro de la estructura como posible mejora en la reducción de la conductividad térmica [95]. Su trabajo predecía mayor dispersión de fonones al elegir dos átomos huésped con una diferencia de frecuencias de vibración lo mayor posible.

Una de las primeras publicaciones en las que se introdujeron dos átomos diferentes fue realizado por el grupo de Lu y *col.*, donde lograron valores de conductividad térmica de $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para el compuesto $\text{Ce}_{0.1}\text{La}_{0.2}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$. Sin embargo, la conductividad eléctrica era también muy baja, y los valores finales de zT fueron de 0.6 a 500°C [104]. Se obtuvieron mejores resultados para el compuesto $\text{Ba}_{0.08}\text{Yb}_{0.09}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.12}$, con una zT de 1.36 a 527°C [105], $\text{Ba}_{0.14}\text{In}_{0.23}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.84}$ con una zT de 1.34 a 577°C [106] o para el $\text{Ba}_{0.18}\text{Ce}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.02}$, con una zT de 1.26 a 577°C [107].

Finalmente, se estudió el llenado por tres átomos huésped diferentes, dando las mejores figuras de mérito hasta la fecha para Escuteruditas tipo-n, con un valor de 1.7 a 577 °C para el compuesto $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [44], 1.8 a 527 °C para el compuesto $\text{Sr}_{0.07}\text{Ba}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ después del tratamiento HPT (prensado con torsión) [108] y 1.9 a 562 °C para $\text{Sr}_{0.09}\text{Ba}_{0.11}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [109].

La Figura 1.12 resume los mejores valores de zT para Escuteruditas con uno, dos o tres átomos diferentes dentro de su estructura, y sus temperaturas de operación.

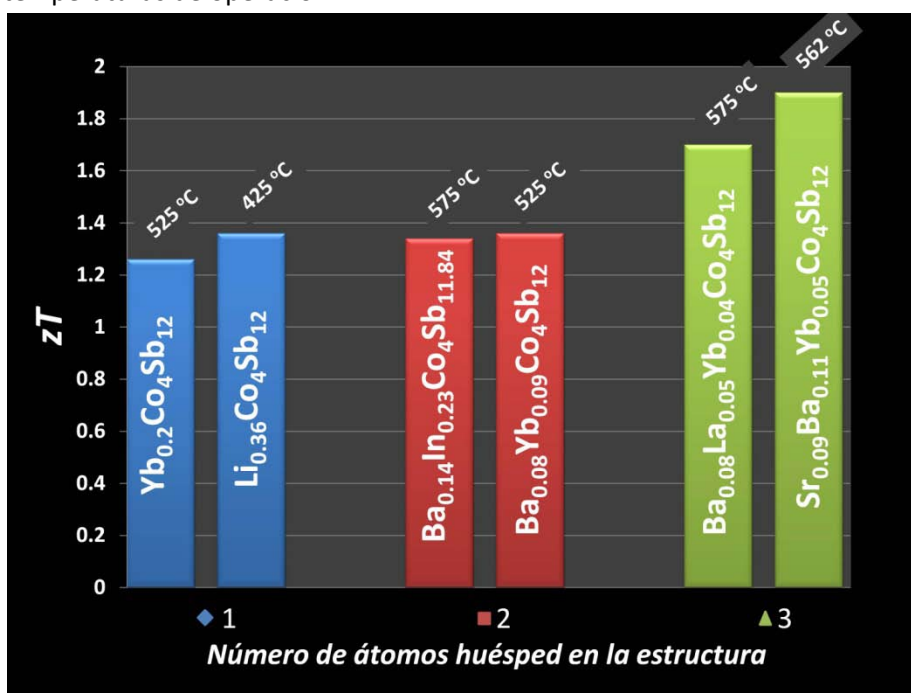


Figura 1.13. Mejores valores de zT con los diferentes átomos huésped utilizados para Escuteruditas tipo-n.

1.4.2.2 Escuteruditas dopadas y rellenas

Tanto en las Escuteruditas dopadas tipo-p o n, puede sustituirse parte del Co y/o del Sb por un elemento cercano con mayor número de electrones, actuando como donadores, dando lugar a una conducción tipo-n, o por un elemento con menor número de electrones, generando huecos y dando lugar a una conducción tipo-p. Se ha comprobado que dopajes

incluso menores de un 1 % afectan fuertemente a las propiedades eléctricas del material.

El dopado se ha considerado muchas veces únicamente para mejorar el factor de potencia. Sin embargo, estudios recientes demuestran cómo el dopaje también influye positivamente en la conductividad térmica, debido a los defectos puntuales que se generan. Estos defectos originan una dispersión fonónica fuerte por la fluctuación de masa atómica y las tensiones de tamaño, llevando a la mejora de la conductividad térmica, y por tanto, a una figura de mérito mayor [50, 110].

Escuteruditas dopadas tipo-n

Dentro de los compuestos dopados tipo-n basados en CoSb_3 , los donadores típicos sustituyendo en el sitio del cobalto son Ni, Pd o Pt [111-112], y en el sitio del antimonio, el Te o Se.

Anno y col. [111] observaron la influencia del níquel en las propiedades eléctricas debido a las interacciones electrón-fonón. No obstante, la conductividad térmica también se ve afectada debido a los defectos puntuales que se generan en la red, favoreciendo la dispersión de fonones. Dentro de los diferentes dopantes, aquellos con una masa mayor dispersarían mejor los fonones. Esta relación se ha comprobado experimentalmente, obteniéndose valores de zT para la Escuterudita $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$ de 0.7 a 500 °C [113], mientras que para la Escuterudita dopada con 5 % de Pd y 5 % de Pt el valor era mayor, con una zT de 0.9 a 477 °C [114]. Sin embargo, por la relación abundancia-coste, las Escuteruditas de níquel son mucho más estudiadas.

Se ha comprobado que a la hora de reducir la conductividad térmica es mucho más efectivo dopar en el anillo del pnictogen dado que estos anillos son los que dominan el espectro de la conductividad térmica de los fonones [87, 115]. Sin embargo, el mono-dopaje en las posiciones del Sb con Te tiene ciertos inconvenientes, ya que el Te^{4+} aporta un electrón más, saturando de cargas negativas y por tanto, disminuyendo la movilidad. Por lo tanto, el límite de solubilidad del telurio en la estructura $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ es de aproximadamente $x=0.15$. Valores de zT de 0.93 para $x=0.15$ [116] y de 0.95

para $x=0.2$ [117] fueron obtenidos para una temperatura de ~ 525 °C. Estudios recientes demostraron la eficacia del doble dopado en estos materiales. Sustituyendo con Te y un elemento que compensase las cargas (por ejemplo, Ge o Sn) se aumentaba el límite de solubilidad del telurio en la estructura a $x=0.2$, aumentaba la dispersión por defectos puntuales, y se conseguía alterar los enlaces y simetrías de los anillos, causando cambios en el espectro de vibración fonónica. Como consecuencia, la conductividad térmica se veía drásticamente reducida. Valores de zT de 1.1 a 527 °C para el compuesto $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$ [118] y para el compuesto $\text{CoSb}_{2.75}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$ a 550 °C [110] fueron obtenidos.

Finalmente, se han hecho algunos estudios para Escuteruditas co-dopadas tanto en la posición del cobalto como en el antimonio. El máximo valor alcanzado para estas Escuteruditas dopadas con níquel y telurio es de 0.65 a 425 °C para $\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{2.988}\text{Te}_{0.012}$ [119-120]. Si cambiamos el níquel por paladio, el valor mejoraría hasta 0.95 a 600 °C para el compuesto $\text{Co}_{23.87}\text{Sb}_{73.88}\text{Pd}_{1.125}\text{Te}_{1.125}$ [121], e incluso mejoraría más con doble dopado en la posición de antimonio, con una zT de 1.1 a 450 °C para $\text{Co}_{3.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.1}$ [122]. Sin embargo, el mayor valor de 1.3 a 550 °C se obtuvo para la Escuterudita dopada con hierro y telurio $\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$, en parte debido a la baja conductividad térmica que proporciona el dopaje con hierro, y en parte por el método de síntesis, usando una técnica que combina altas presiones con torsión [123].

En último lugar, combinando el dopado en posiciones de cobalto con la introducción de átomos en los huecos, las propiedades termoeléctricas mejoran notablemente, superando la barrera de 1. Como ejemplos tenemos los compuestos $\text{Ba}_{0.3}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{3.95}\text{Sb}_{12}$, con zT de 1.2 a 525 °C [124], $\text{Ca}_{0.18}\text{Co}_{3.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Sb}_{12}$ con zT de 1 a 527 °C [125] o $\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.23}\text{Co}_{3.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_{12}$ con zT de 1.2 a 500 °C [126].

Algunos de los mejores valores los tenemos resumidos en la tabla III.

Tabla 1.III. Mejores zT para Escuteruditas dopadas tipo-n y sus métodos de síntesis y referencias. Unidades para k [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].

Compuesto	zT	k	Métodos	Referencias
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_3$	0.7 a 500 °C	2.8	AM + HP	He y <i>col.</i> , 2008 [113]
$\text{Co}_{3.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Sb}_{12}$	0.6 a 525 °C	~ 3	AM + SPS	Zhang y <i>col.</i> , 2008 [127]
CoSb₃ dopado con 5 %Pd y 5 %Pt	0.9 a 475 °C	~ 3	FRM + HP	Tashiro y <i>col.</i> , 1997 [114]
CoSb_{2.75}Sn_{0.05}Te_{0.2} (M=Si,Ge,Sn,Pb)	1.1 a 550 °C	2.0	MBAE + SPS	Liu y <i>col.</i> , 2008 [110]
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$	0.72 a 575 °C	4	FRM + SPS	Li y <i>col.</i> , 2005 [128]
$\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$	0.93 a 550 °C	3	MBAE + SPS	Liu y <i>col.</i> , 2007 [116]
$\text{Co}_4\text{Sb}_{11.4}\text{Te}_{0.6}$	0.95 a 525 °C	3.6	FRM + SPS	Duan y <i>col.</i> , 2012 [117]
$\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$	0.98 a 550 °C	3.5	SHS + PAS	Liang y <i>col.</i> , 2014 [129]
$\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_{0.2}$	1.1 a 525 °C	3	FRM+ SPS	Su y <i>col.</i> , 2011 [118]
$\text{Co}_8\text{Sb}_{23.25}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$	0.78 a 425 °C	2.58	RF + Recocido	Mallik y <i>col.</i> , 2008 [130]
$\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{2.97}\text{Te}_{0.03}$	0.65 a 400 °C	3.5	SQ + HP	Stiewe y <i>col.</i> , 2005 [120]
$\text{Co}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sb}_{2.988}\text{Te}_{0.012}$	0.65 a 425 °C	~3.5	SQ + HP	Bertini y <i>col.</i> , 2003 [119]
$\text{Co}_{3.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.1}$	1.1 a 450 °C	3	FRM + SPS	Xu y <i>col.</i> , 2014 [122]
$\text{Co}_{23.87}\text{Sb}_{73.88}\text{Pd}_{1.125}\text{Te}_{1.125}$	0.95 a 600 °C	3.5	FQM + HP	Chitroub y <i>col.</i> , 2009 [121]
$\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{3.8}\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$	1.3 a 550 °C	2.8	FQM + HP + HPT	Mallik y <i>col.</i> , 2013 [123]
AM: Aleación mecánica; FRM: Fusión, Recocido y Molienda; FQM: Fusión, enfriamiento rápido y Molienda; HP: Presión en Caliente; MBAE: Molienda de Bolas Altamente Energética; SQ: Síntesis química; RF: Radiofrecuencia; SHS: Síntesis autopropagada a alta temperatura; SPS: Sinterización por Plasma Asistido; PAS: Sinterización por Plasma Activado; HPT: Torsión a Altas Presiones				

Escuteruditas dopadas tipo-p

Los primeros compuestos basados en CoSb_3 con altas figuras de mérito conocidos fueron los dopados, total o parcialmente, con Fe en las posiciones del Co. Como anteriormente mencionamos, estos compuestos no serían isoelectrónicos, siendo necesaria la introducción de átomos huésped que estabilicen la estructura.

Algunos experimentos se realizaron sólo dopando con hierro, confirmando la necesidad de incluir estos átomos electropositivos por la baja eficiencia obtenida, con zT menores de 0.5 en el mejor de los casos [127, 131-132].

Por tanto se comenzó a estudiar el efecto de "rellenar" estos huecos en la estructura $\square\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ con iones de gran radio atómico electropositivos, generalmente elementos de las tierras raras.

Los primeros resultados prometedores vinieron de Morelli *y col.*, los cuales consiguieron reducir la conductividad térmica hasta 10 veces con el compuesto basado en $\text{Ce}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ [133]. Debido a que el Ce se encuentra en estado de oxidación 3+, en vez de 4+ para compensar las cargas, este compuesto posee una conductividad metálica.

Para Escuteruditas tipo-p, pocas mejoras se han conseguido más allá del compuesto $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$. Sin embargo, este valor nunca pudo ser reproducido ni validado por otros laboratorios. El único que consiguió acercarse a estos valores fue Tang *y col.*, con una zT de 1.1 [134].

Los últimos enfoques para mejorar las Escuteruditas tipo-p están enfocados en tres aspectos fundamentales: primero, la introducción de elementos pesados como el bismuto [135], segundo, el uso de metales de transición $4d/5d$ para formar bandas de valencia ligeras (masa efectiva baja) y mejorar el factor de potencia [136-137] y tercero, el aumento de la dispersión de fonones por el muti-llenado, como por ejemplo el mischmetal (Ce-50.8 %, La-28.1 %, Nd-16.1 % y Pr-5.0 %) [138] o el didimium (Pr-4.76 % y Nd-95.24 %) [109, 139-142].

Los mejores valores de zT hasta la fecha están representados en la tabla IV.

La falta de reproducibilidad en las eficiencias de las Escuteruditas tipo-p, junto con la baja estabilidad, es una de las principales limitaciones en los módulos basados en estas Escuteruditas.

Tabla 1.IV. Mejores zT para Escuteruditas dopadas tipo-p y sus métodos de síntesis y referencias. Unidades para k [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

Compuesto	zT	k	Métodos	Referencias
$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$	0.8 a 475 °C	1.6	FRM + HP	Sales y col., 1996 [90]
$\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$	1.4 a 625 °C		FRM	Fleurial y col., 1996 [92]
$\text{Ce}_{0.12}\text{Fe}_{0.71}\text{Co}_{3.29}\text{Sb}_{12}$	0.8 a 475 °C	2.5	FRM + PAS	Tang y col., 2001 [143]
$\text{Ce}_{0.28}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$	1.1 a 475 °C		RES + PAS	Tang y col., 2005 [134]
$\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$	0.87 a 525 °C	1.28	FRM + SPS	Qiu y col., 2011 [144]
$\text{Yb}_{0.25}\text{La}_{0.60}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$	0.99 a 425 °C	1.8	FRM + SPS	Zhou y col., 2013 [145]
$\text{DD}_{0.65}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$	1.2 a 525 °C	2.4	AM + HP	Rogl y col., 2009 [142]
$\text{DD}_{0.76}\text{Fe}_{3.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{12}$	1.2 a 525 °C	2.8	AM + HP	Rogl y col., 2010 [139]
$\text{DD}_{0.7}\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{11.8}\text{Sn}_{0.2}$	1.3 a 500 °C (después HPT 1.45 a 575 °C)	1.9	FQM + HP + (HPT)	Rogl y col., 2015 [140]
AM: Aleación mecánica; FRM: Fusión, Recocido y Molienda; FQM: Fusión, enfriamiento rápido y Molienda; HP: Presión en Caliente; RES: Reacción de estado sólido; SPS: Sinterización por Plasma Asistido; PAS: Sinterización por Plasma Activado; HPT: Torsión a Altas Presiones.				

1.4.2.3 Formación de Nanocomposites en Escuteruditas

Una manera eficiente de reducir la conductividad térmica es a través de fronteras de grano y nano inclusiones. En este aspecto se han realizado varios estudios introduciendo en el material nanoestructurado diferentes tipos de materiales, normalmente más aislantes, para producir esta dispersión. Así, por ejemplo, se han incorporado nanopartículas de ZrO_2 [146], PbTe [147], C_{60} [148] o CeO_2 [149]. Sin embargo, las propiedades termoeléctricas no mejoraron de forma remarcable.

Es interesante resaltar los diferentes mecanismos que se observan en este tipo de compuestos, y cómo las microestructuras y nanocomposites ayudan a la dispersión de fonones junto con el efecto sonajero o propiamente dopado del material. Fu y col. encontraron microestructuras "core-shell" en compuestos $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 2 % dopados con níquel, aumentando la zT a 1.07 a 450 °C [150], o Li y col. la formación *in-situ* de nanoislas de InSb en el compuesto $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.15}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, que mejoraban la zT

hasta 1.43 a 525 °C a través de la reducción en la conductividad térmica [151].

Al igual que Li y *col.*, otros investigadores han comprobado la eficacia de estas nanoinclusiones cuando se forman *in-situ* durante la síntesis de la Escuterudita. Por ejemplo, la formación durante el proceso de síntesis de partículas de Yb_2O_3 , localizadas en las fronteras de grano, incrementaba la figura de mérito del nanocomposite $\text{Yb}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ desde una zT de 1 para $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [96] hasta una zT de 1.3 a 577 °C [152], en condiciones similares. Otro ejemplo sería la formación de nanoinclusiones de GaSb, obteniéndose una zT de 1.45 a 577 °C para el nanocomposite $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/0.2\text{GaSb}$ [153]. Estas nanoinclusiones dentro de la matriz están en gran parte favorecidas por el método de síntesis, y la compactación por la sinterización asistida por corriente de plasma pulsada.

1.4.2.4 Nanoestructuración

Hasta ahora hemos explicado las mejoras en la figura de mérito relacionado con la composición y estructura de la Escuterudita. Sin embargo, un factor importante a la hora de mejorar la figura de mérito son los nuevos métodos de síntesis obteniéndose nanoestructuración del polvo, y la forma de compactarlo, manteniendo esta nanoestructura en muestras densas en volumen.

Zheng y *col.* mostraron resultados teóricos donde se comprobaba la reducción de la conductividad térmica en el CoSb_3 debido a diámetros de grano menores de 500 nm [154], lo cual fue corroborado por Toprak y *col.*, consiguiendo en Escuteruditas binarias de CoSb_3 valores de conductividad térmica menores de $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para tamaños de grano menores de 200 nm [155].

Se han estudiado nuevos métodos de síntesis para nanoestructurar el material, como por ejemplo, fundido-temple-recocido [105, 128, 151], enfriamiento rápido por colisión y rotación (melt-spinning)[156-158], microondas [132, 159], técnicas de alta presión y alta temperatura (HPHT) [100] o métodos químicos [78], entre otros.

Una de las técnicas con más auge es la molienda altamente energética [160], ya que es posible obtener en un solo paso el material nanoestructurado, a menores temperaturas y presiones [161-163]. A la hora de compactar el material nanoestructurado, se ha comprobado que los métodos de presión en caliente (HP), torsión a altas presiones (HPT) o sinterización asistida por corriente de plasma pulsado (SPS) son buenas técnicas para mantener la nanoestructuración y formar el material en volumen. Mi y col. [164] estudió el comportamiento del mismo material bajo diferentes técnicas de síntesis y de compactación, confirmando que los mejores resultados fueron mediante método químico y SPS con una zT de 0.6. En comparación, con método químico y prensado en caliente, el valor de zT fue de 0.5 o por fundido y prensado en caliente, de menos de 0.1.

La importancia de la técnica de compactación también fue estudiada por Rogl y col., el cual observó una reducción de la conductividad térmica mayor del 40 % al realizar un tratamiento posterior al compactado por presión en caliente, con torsión a alta presión [165-166]. Esta técnica es bastante novedosa, y los valores obtenidos deben ser reproducidos por otros laboratorios. En todo caso, se observó variaciones en la zT del material después de varios ciclados, lo que indicaría baja estabilidad del material [165].

Se han logrado grandes avances en los últimos años, y se han alcanzado importantes retos en el material Escuterudita, tal como se observa en la Figura 1.13 (a) y (b). Sin embargo, se sigue estudiando la optimización del material para superar la barrera de zT de 2. El trabajo futuro para mejorar las Escuteruditas se puede dividir en los siguientes aspectos fundamentales:

- Para las *Escuteruditas rellenas tipo-n*, aunque se han conseguido las conductividades térmicas más bajas en Escuteruditas, se esperaría una reducción aún mayor basado en el concepto de mínima conductividad térmica. Estudios recientes consiguieron romper la regla de la electronegatividad introduciendo nuevos elementos antes no permitidos, mediante altas presiones, como por ejemplo Mg [167] o I [168]. Se llegaron a conseguir conductividades térmicas de $0.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, lo cual abre un

amplio abanico de posibilidades en este campo. Otra posibilidad de reducir la conductividad térmica sería mediante soluciones sólidas con RhSb_3 o IrSb_3 [169-170]. Otras mejoras podrían enfocarse en mejorar el coeficiente Seebeck sin sacrificar la conductividad eléctrica, usando modulación de la estructura de bandas, efecto cuántico, filtros energéticos, etc.

- Las *Escuteruditas tipo-p* muestran bajas movilidades y conductividad térmica bipolar, por lo cual sus figuras de mérito siempre han sido menores que las tipo-n. Para mejorar sus eficiencias, dos posibles direcciones serían la modificación de la estructura de bandas (aumentar los niveles degenerados, ajustar la masa de bandas) y la supresión de la conductividad térmica bipolar a altas temperaturas [137]. Sería también necesario un estudio más profundo sobre las estabilidades mecánicas y térmicas, especialmente en las Escuteruditas basadas en hierro, para mejorar las eficiencias en los dispositivos basados en Escuteruditas para aplicaciones comerciales [171]. Algunas mejoras se han conseguido en fuerza y tenacidad frente a la fractura mediante la adición de fibras de carbono [172], con nanoinclusiones [173] o usando nuevos métodos de síntesis y técnicas de procesado, como el *melting-spun* [174].

- Por último, *para ambos tipos de dopado*, se requiere un estudio más en profundidad de nuevos métodos de producción rápidos que mejoren las propiedades termoeléctricas a través de la nanoestructuración y reducen el período de síntesis con el propósito de incrementar la producción en masa y abren las puertas para aplicaciones industriales a gran escala [129, 161, 165].

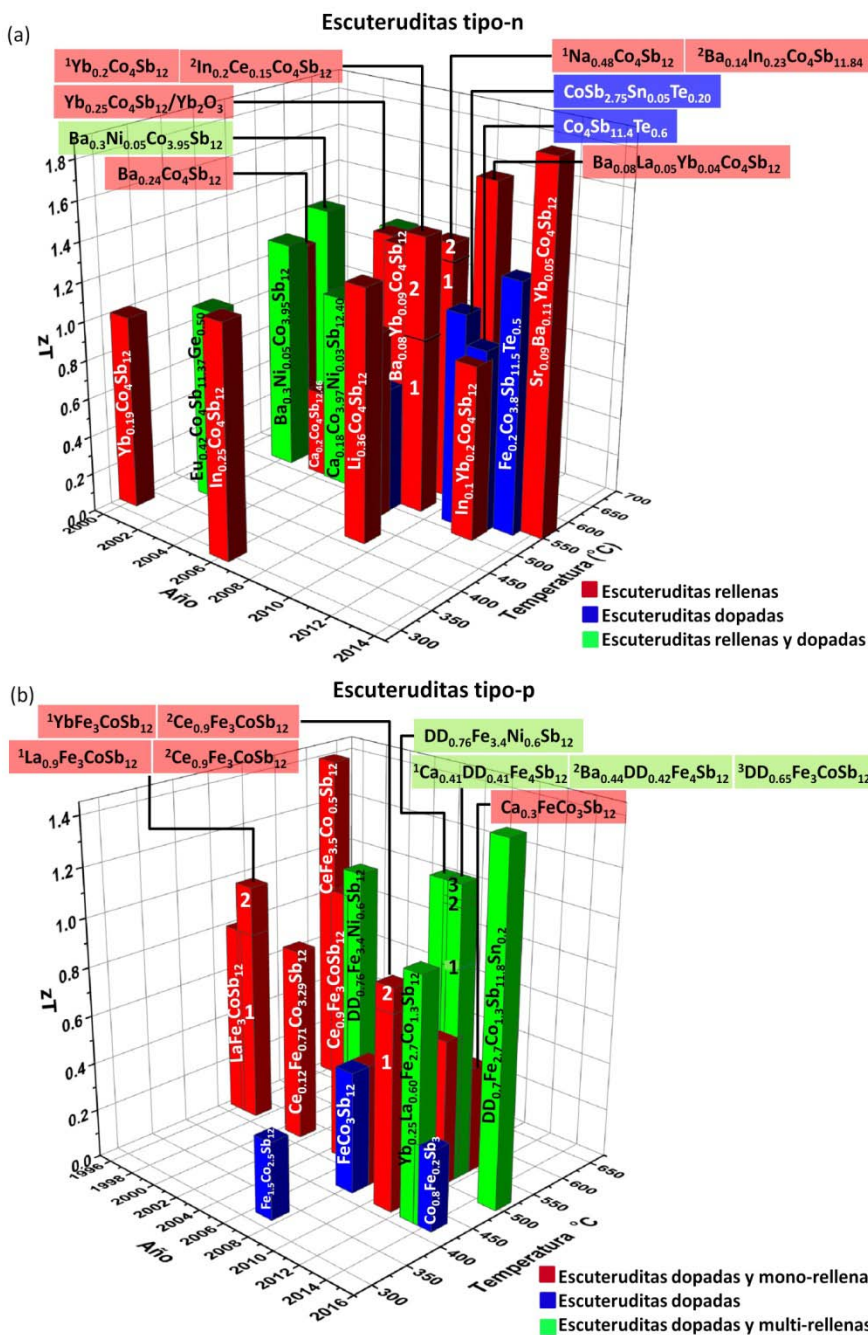


Figura 1.14. Resumen de los mejores zT de Escuteruditas dopadas y/o rellenas y sus nanocompositos (a) tipo-n y (b) tipo-p, dependiendo del año de publicación. Sólo se nombran los compuestos con valores más altos de zT en aras de la claridad.

Esta evolución de la figura de mérito con respecto al tiempo se ve más claramente en la Figura 1.14, donde se puede observar cómo todas estas aproximaciones para mejorar el material Escuterudita tanto tipo-n como tipo-p han dado resultados de zT cercanos a 2.

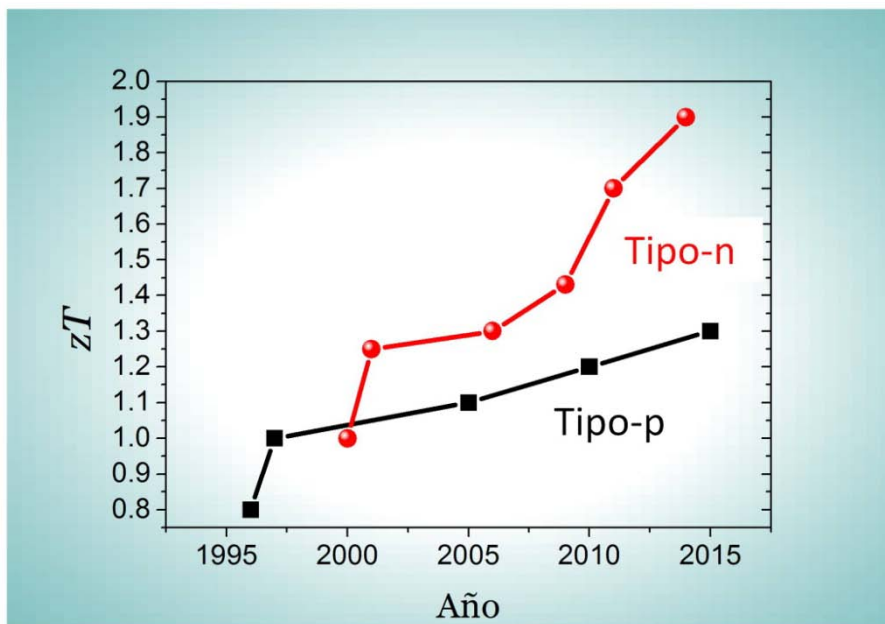


Figura 1.1516. Evolución de la figura de mérito para las Escuteruditas dopadas tipo-n y tipo-p con respecto al año.

1.4.2.5 Dispositivos termoelectricos basados en Escuteruditas

Hoy en día, la mayoría de los dispositivos termoelectricos comerciales se basan en Bi_2Te_3 para aplicaciones a temperatura ambiente. El desarrollo de un módulo con material Escuterudita para temperaturas intermedias (125-625 °C) sería de gran interés en la industria para motores de combustión interna, hornos industriales o incineradoras.

Como ya se ha descrito anteriormente, se han logrado grandes mejoras en la figura de mérito de las Escuteruditas. Sin embargo, con el fin de obtener la máxima eficiencia en los dispositivos basados en Escuteruditas, es necesario un estudio sistemático en la estabilidad térmica de las Escuteruditas tipo-p basadas en hierro, normalmente con una zT mayor que las basadas en cobalto, pero menos estables. Por este motivo en

los dispositivos se suelen usar las basadas en cobalto tipo-p, disminuyendo las eficiencias y dificultando la viabilidad de tener dispositivos basados en Escuteruditas comerciales.

Adicionalmente, será necesario estudiar otros factores relacionados con la fabricación del dispositivo, como por ejemplo, los coeficientes de expansión térmica de las patas tipo-p y tipo-n, minimizar las pérdidas de calor del dispositivo, optimizar la conductividad eléctrica y térmica de los contactos y la estabilidad bajo ciclos térmicos, por citar algunos.

En cuanto a las interconexiones eléctricas que unen las patas tipo-p y n, se deben cumplir varios requisitos: estabilidad térmica en condiciones de funcionamiento, resistencia a la oxidación, baja resistividad eléctrica, alta conductividad térmica, y un coeficiente de expansión térmica similar en ambas patas, con el fin de reducir el estrés térmico en la interfase de unión. Rogl y col. realizó el estudio de la expansión térmica de diferentes Escuteruditas [175]. Se dieron cuenta de que estos coeficientes variaban según el dopaje o material de relleno. El coeficiente de expansión térmica promedio (α_m) para las muestras dopadas (MT_4Sb_{12} , T = Fe, Co, Ni) fue $11.29 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, mientras que el coeficiente medio para las Escuteruditas llenas (MCo_4Sb_{12}) era $8.59 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Se estudiaron varias posibilidades de materiales para las interconexiones eléctricas, como por ejemplo los metales Cu [176], Ti [177] o Ni [178]. Sin embargo, se encontró que el $W_{80}Cu_{20}$ posee las mejores características debido al coeficiente de expansión térmica similar al del $CoSb_3$ [179]. Un trabajo futuro en esta área son la interdifusión y las reacciones químicas de los materiales en las intercaras, las cuales aún no se han explorado en la literatura.

Las técnicas de unión también son importantes para el diseño y la potencia de los dispositivos basados en Escuteruditas. Posibles tecnologías de unión descritas en la literatura incluyen la soldadura (soldadura de alta temperatura) [176] y la sinterización asistida por corriente de plasma pulsada [179].

Otros factores importantes a fin de obtener un dispositivo de larga durabilidad implican la estabilidad térmica del material. Uno de ellos es la

sublimación del antimonio que resulta en la descomposición de la aleación, y el otro es la oxidación de CoSb_3 cuando se expone al aire a altas temperaturas. El antimonio tiene una temperatura de sublimación de 630°C , aproximadamente. Diferentes estudios sobre la estabilidad del CoSb_3 y durabilidad térmica mostraron una pérdida de peso de material CoSb_3 entre 575°C y 725°C bajo vacío, lo cual concuerda con la temperatura de sublimación del Sb y la formación de fases secundarias tales como CoSb_2 y CoSb [180]. También fue observado una disminución en sus propiedades termoeléctricas después de las pruebas de durabilidad térmica en vacío durante 16 días. Caillat *y col.* y Snyder *y col.* también describieron una temperatura inicial de descomposición a 575°C , y sugirieron que la descomposición es controlada por la difusión del antimonio [181].

Además, se realizaron estudios de comportamiento de oxidación a altas temperaturas en el aire para comprender la degradación del material en estas condiciones y el efecto en las propiedades termoeléctricas. Leszczynski *y col.* [182] determinaron la temperatura de oxidación a 380°C y confirmaron las tres principales fases de óxido, que se observaron en otros estudios, CoSb_2O_4 , CoSb_2O_6 y $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ [183-185]. Las propiedades termoeléctricas de las Escuteruditas disminuyeron, especialmente la conductividad eléctrica, debido a las grietas que aparecieron entre la interfaz del CoSb_3 y la capa de óxido.

Con el fin de suprimir la oxidación y sublimación, es necesario el recubrimiento de protección o la encapsulación. Este tipo de recubrimiento debe poseer una baja conductividad eléctrica y térmica, con el fin de evitar pérdidas de calor, una buena adhesión al sustrato, ser químicamente inerte y tener un coeficiente de expansión térmica próximo a la Escuterudita tanto tipo-p como tipo-n [186]. Mediante diferentes técnicas de recubrimiento, como son sol-gel o aerosoles, se obtendrían estas películas protectoras para recubrir el material Escuterudita, mejorando la ingeniería del dispositivo. Algunos ejemplos de estos recubrimientos son Mo/SiO_x [187], composites de vidrios [188-189] o Al_2O_3 [186], siendo el híbrido de sílice inorgánico-orgánico la mejor opción para obtener un método fiable.

Por otro lado, se han realizado experimentos de encapsulación en caja metálica con algunos materiales termoeléctricos [190], aunque todavía se necesitan más investigaciones.

La fabricación de módulos termoeléctricos con nuevos materiales es una tarea difícil, pero el bajo coste y las buenas propiedades de las Escuteruditas a temperaturas intermedias hacen de ellas uno de los materiales más prometedores para la recuperación del calor residual, por lo que se están realizando grandes esfuerzos para lograr una mejor eficiencia en estos dispositivos [191].

Para finalizar, con el fin de calcular la posibilidad de generar módulos de Escuteruditas a nivel industrial, se han realizado varios estudios sobre los costes de fabricación y del sistema, así como la viabilidad comercial [171, 192-194] LeBlanc y *col.* realizaron un trabajo en profundidad sobre las consideraciones de coste para diferentes materiales termoeléctricos, teniendo en cuenta los precios de las materias primas, los costes de los componentes del sistema y los costes de fabricación, así como la geometría optimizada con el fin de mejorar el rendimiento térmico y eléctrico del módulo [195]. La Figura 15 muestra el coste del sistema de diferentes materiales termoeléctricos en volumen para $\Delta T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, y su máxima figura de mérito a escala de laboratorio. Las Escuteruditas poseen bajos costes en comparación con otras familias, siendo el coste final menor de 5.5 €/W. Esto es debido a la alta figura de mérito y a la optimización en el material utilizado para el módulo (factor de llenado y de longitud bajos). Sin embargo, aún tienen que efectuarse muchas mejoras con el fin de reducir el precio por kW, así como aumentar la eficiencia a través de la búsqueda de buenos contactos eléctricos y térmicos y nuevos diseños de módulos con geometrías optimizadas para evitar tensiones.

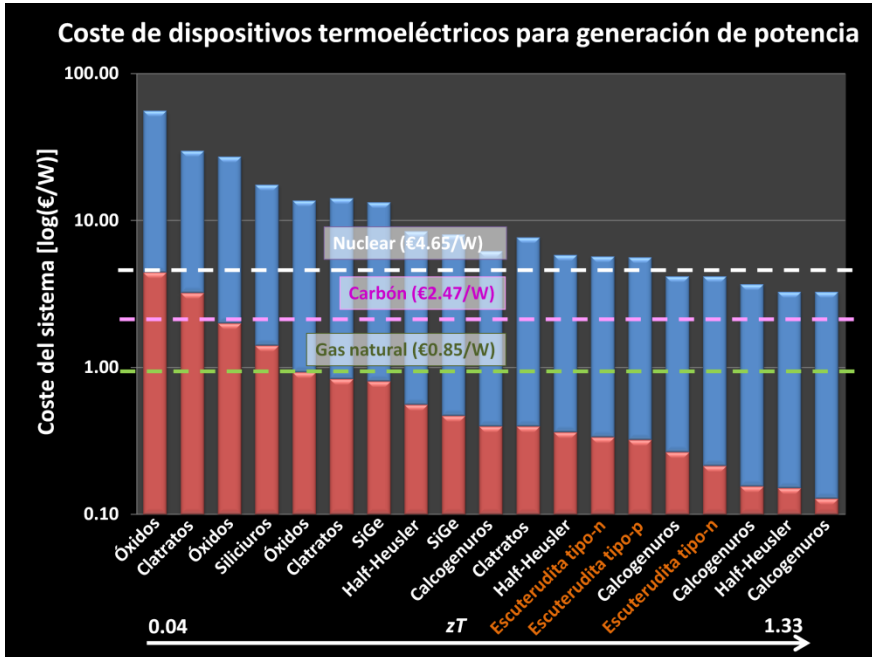


Figura 1.15. Coste del sistema (€/W) en escala logarítmica de los diferentes materiales generadores de potencia termoeléctricos, para una $\Delta T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en el rango de temperaturas intermedio). En el eje x está descrito el nombre de la familia de cada compuesto. El color rojo en las barras indica los costes básicos incluyendo el coste del material, la geometría óptima y la eficiencia, y en color azul está representado el coste real de un dispositivo con el factor de llenado óptimo, teniendo en cuenta otros factores como el intercambio de calor y los costes reales de manufacturación. Las líneas punteadas horizontales representan los costes de generación de electricidad para el gas natural (verde), carbón (rosa) y energía nuclear (blanco). Datos extraídos de [195].

1.5 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis consiste en la síntesis y optimización de las propiedades termoeléctricas del material termoeléctrico Escuterudita a través de una ruta sencilla, de bajo coste y fácilmente escalable para su posterior transferencia a la industria del automóvil.

El primer objetivo es desarrollar un método sencillo de síntesis que pueda ofrecer la posibilidad de obtener grandes cantidades de material pero de forma nanoestructurada, para mejorar las propiedades termoeléctricas del mismo. Por este motivo, se elige la molienda de bolas altamente energética y la sinterización se realizó por el método de sinterización asistida por plasma pulsado (SPS). Las condiciones experimentales para esta ruta de síntesis así como la elección de los parámetros óptimos para la obtención de la Escuterudita binaria son estudiados.

El segundo objetivo consiste en la modulación de las propiedades termoeléctricas mediante la obtención *in situ* de composites metal/óxido. Estos composites se obtienen mediante la mecano-síntesis de los reactivos de partida metálicos con diferentes reactivos óxidos, realizándose un estudio termodinámico para una mejor comprensión de las reacciones que tienen lugar durante la molienda. Para corroborar esta hipótesis se estudia diferentes compuestos tales como óxidos con diferentes energías libres de formación de Gibbs, metales o aleaciones.

El tercer objetivo es la optimización de la conductividad eléctrica de la Escuterudita binaria a través del dopado en diferentes posiciones de la estructura cristalina. Para obtener Escuteruditas tipo-n con dopado en las posiciones cobalto un buen candidato es el níquel, y para Escuteruditas dopadas en posiciones de antimonio los dopantes telurio, selenio y estaño. Finalmente se realiza un estudio del efecto del dopado en ambas posiciones para observar las modificaciones en las propiedades termoeléctricas del composite.

El cuarto y último objetivo consiste en estudiar la modulación del óxido/metal en Escuteruditas dopadas tipo-n en posiciones de antimonio,

observándose su estabilidad y reproducibilidad, así como la caracterización de las propiedades termoeléctricas en estos composites optimizados.

Referencias

1. *Energy Information Administration Annual Energy Review 2007.*
2. Yang, J. *Potential applications of thermoelectric waste heat recovery in the automotive industry.* in *Thermoelectrics, 2005. ICT 2005. 24th International Conference on.* 2005.
3. Bell, L.E., *Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems.* Science, 2008. **321**(5895): p. 1457-1461.
4. Rowe, D.M., *Thermoelectric waste heat recovery as a renewable energy source.* International Journal of Innovations in Energy Systems and Power, 2006. **1**(1): p. 13-23.
5. Snyder, G.J., *Small thermoelectric generators.* The Electrochemical Society Interface, 2008. **17**(3): p. 54.
6. "Voyager Mission Operations Status Reports" *Voyager-jpl.nasa.gov web* Retrieved 24 July 2011.
7. Fountain, G.H., y col., *The new horizons spacecraft,* in *New Horizons.* 2009, Springer. p. 23-47.
8. *RE-thinking 2050.* 2010, European Renewable Energy Council.
9. Rull-Bravo, M., y col., *Skutterudites as thermoelectric materials: revisited.* RSC Advances, 2015. **5**(52): p. 41653-41667.
10. Ginley, D.S. and D. Cahen, *Fundamentals of materials for energy and environmental sustainability.* 2011: Cambridge university press.
11. Seebeck, T.J., *Ueber die magnetische Polarisaton der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz.* Annalen der Physik, 1826. **82**(2): p. 133-160.
12. Rowe, D.M., *Thermoelectrics handbook macro to nano.* 2006, Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.
13. Vining, C.B., *An inconvenient truth about thermoelectrics.* Nat Mater, 2009. **8**(2): p. 83-85.
14. Han, C., Z. Li, and S. Dou, *Recent progress in thermoelectric materials.* Chinese Science Bulletin, 2014. **59**(18): p. 2073-2091.
15. Dughaish, Z., *Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation.* Physica B: Condensed Matter, 2002. **322**(1): p. 205-223.
16. Slack, G.A., *CRC Handbook of Thermoelectrics,* ed. D.M.Rowe. 1995: CRC Press, Boca Raton, FL.

17. Mahan, G.D., *Figure of merit for thermoelectrics*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(4): p. 1578-1583.
18. Rowe, D.M., V.S. Shukla, and N. Savvides, *Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys*. Nature, 1981. **290**(5809): p. 765-766.
19. Hicks, L.D. and M.S. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727-12731.
20. Dresselhaus, M.S., y col., *New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials*. Advanced Materials, 2007. **19**(8): p. 1043-1053.
21. Szczech, J.R., J.M. Higgins, and S. Jin, *Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(12): p. 4037-4055.
22. Slack, G.A., *Some new materials for thermoelectric cooling*. Proceedings of the 1992 1st National Thermogenic Cooler Conference, 1992: p. 171-195.
23. Tritt, T.M., *Thermoelectric Materials: New Directions and Approaches : Symposium Held March 31-April 3, 1997, San Francisco, California, USA*. 1997: Materials Research Society.
24. Shakouri, A., *Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials*. Annual Review of Materials Research, 2011. **41**(1): p. 399-431.
25. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nat Mater, 2008. **7**(2): p. 105-114.
26. Zlatic, V. and A. Hewson, *New materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment*. 2013: Springer Netherlands.
27. Chung, D.-Y., y col., *A New Thermoelectric Material: CsBi₄Te₆*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(20): p. 6414-6428.
28. Kim, G.H., y col., *Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency*. Nat Mater, 2013. **12**(8): p. 719-723.
29. Kim, S.I., y col., *Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics*. Science, 2015. **348**(6230): p. 109-114.
30. Poudeu, P.F.P., y col., *High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type Na_{1-x}Pb_mSb_yTe_{m+2}*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(23): p. 3835-3839.
31. Biswas, K., y col., *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*. Nature, 2012. **489**(7416): p. 414-418.

32. Levin, E.M., S.L. Bud'ko, and K. Schmidt-Rohr, *Enhancement of Thermopower of TAGS-85 High-Performance Thermoelectric Material by Doping with the Rare Earth Dy*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(13): p. 2766-2774.
33. Caillat, T., J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. **58**(7): p. 1119-1125.
34. Sui, J., y col., *Texturation boosts the thermoelectric performance of $BiCuSeO$ oxyselenides*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(10): p. 2916-2920.
35. Liu, H., y col., *Copper ion liquid-like thermoelectrics*. Nat. Mater., 2012. **11**(5): p. 422-425.
36. Toberer, E.S., y col., *Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in $Yb_{14}Mn_{1-x}Al_xSb_{11}$* . Advanced Functional Materials, 2008. **18**(18): p. 2795-2800.
37. Yan, X., y col., *Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}$* . Energy & Environmental Science, 2012. **5**(6): p. 7543-7548.
38. Joshi, G., y col., *Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys*. Nano Letters, 2008. **8**(12): p. 4670-4674.
39. Wang, S., y col., *Metal nanoparticle decorated n-type Bi_2Te_3 -based materials with enhanced thermoelectric performances*. Nanotechnology, 2013. **24**(28): p. 285702.
40. Hsu, K.F., y col., *Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*. Science, 2004. **303**(5659): p. 818-821.
41. Liu, W., y col., *Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ Solid Solutions*. Physical Review Letters, 2012. **108**(16): p. 166601.
42. Rhyee, J.-S., y col., *Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_{3-\delta}$ crystals*. Nature, 2009. **459**(7249): p. 965-968.
43. Pei, Y., y col., *High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag_2Te Precipitates and La Doping*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(2): p. 241-249.
44. Shi, X., y col., *Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(20): p. 7837-7846.

45. Saramat, A., y col., *Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$* . Journal of Applied Physics, 2006. **99**(2): p. 023708-023708-5.
46. Wang, X.W., y col., *Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(19): p. 193121.
47. May, A.F., J.-P. Fleurial, and G.J. Snyder, *Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying*. Physical Review B, 2008. **78**(12): p. 125205.
48. Lenoir, B., y col., *Transport properties of Bi-RICH Bi-Sb alloys*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(1): p. 89-99.
49. Poudel, B., y col., *High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys*. Science, 2008. **320**(5876): p. 634-638.
50. Sootsman, J.R., D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, *New and Old Concepts in Thermoelectric Materials*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(46): p. 8616-8639.
51. Tang, X., y col., *Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(1): p. 012102-012102-3.
52. Liu, C.-J., y col., *Effects of Reaction Temperature on Thermoelectric Properties of p-Type Nanostructured $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ Prepared Using Hydrothermal Method and Evacuated-and-Encapsulated Sintering*. Journal of Electronic Materials, 2013. **42**(7): p. 1550-1554.
53. Yan, X., y col., *Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of n-Type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$* . Nano Letters, 2010. **10**(9): p. 3373-3378.
54. Dubey, N. and M. Leclerc, *Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(7): p. 467-475.
55. Bubnova, O., y col., *Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Nat. Mater., 2011. **10**(6): p. 429-433.
56. Otake, M., y col., *Pulse-current sintering and thermoelectric properties of gas-atomized silicon-germanium powders*. Solid State Ionics, 2004. **172**(1-4): p. 523-526.
57. Brown, S.R., y col., *$Yb_{14}MnSb_{11}$: New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(7): p. 1873-1877.
58. Ito, M. and D. Furumoto, *Microstructure and thermoelectric properties of $Na_xCo_2O_4/Ag$ composite synthesized by the polymerized*

- complex method*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **450**(1–2): p. 517-520.
59. Fergus, J.W., *Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(3): p. 525-540.
60. Brinks, P., *Size effects in thermoelectric cobaltate heterostructures*. 2014: CPI Royal Wöhrmann.
61. Quarez, E., y col., *Nanostructuring, Compositional Fluctuations, and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$. The Myth of Solid Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(25): p. 9177-9190.
62. Tani, J.-i. and H. Kido, *Thermoelectric properties of Bi-doped Mg_2Si semiconductors*. Physica B: Condensed Matter, 2005. **364**(1–4): p. 218-224.
63. Tani, J.-i. and H. Kido, *Thermoelectric properties of Sb-doped Mg_2Si semiconductors*. Intermetallics, 2007. **15**(9): p. 1202-1207.
64. Yu, C., y col., *Reduced Grain Size and Improved Thermoelectric Properties of Melt Spun (Hf,Zr)NiSn Half-Heusler Alloys*. Journal of Electronic Materials, 2010. **39**(9): p. 2008-2012.
65. Yan, X., y col., *Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers*. Nano Letters, 2010. **11**(2): p. 556-560.
66. Gascoin, F. and A. Maignan, *Order–Disorder Transition in AgCrSe_2 : a New Route to Efficient Thermoelectrics*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(10): p. 2510-2513.
67. Bhattacharya, S., y col., *High thermoelectric performance of $(\text{AgCrSe}_2)_{0.5}(\text{CuCrSe}_2)_{0.5}$ nano-composites having all-scale natural hierarchical architectures*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(40): p. 17122-17129.
68. Kim, J.-H., y col., *High thermoelectric performance of type-III clathrate compounds of the Ba–Ge–Ga system*. Acta Materialia, 2006. **54**(8): p. 2057-2062.
69. Snyder, G.J., y col., *Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties*. Nat Mater, 2004. **3**(7): p. 458-463.
70. COMMISSION DIRECTIVE 2011/37/EU of 30 March 2011amending Annex II to Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on end-of-life vehicles. p. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32011L0037>.
71. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.

- p. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:EN:PDF>.
72. Xu, J., y col., *Low-temperature heat capacity of $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ and $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$: Tunneling states and electron-phonon interaction in clathrates*. Physical Review B, 2010. **82**(8): p. 085206.
73. Oftedal, I., XXXIII. *Die Kristallstruktur von Skutterudit und Speiskobalt-Chloanthit*, in *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1928. p. 517.
74. Kjekshus, A. and T. Rakke, *Compounds with the skutterudite type crystal structure. III. Structural data for arsenides and antimonides*. Acta Chem. Scand. A, 1974. **28**: p. 99-103.
75. Nolas, G.S., y col., *The effect of rareearth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(8): p. 4002-4008.
76. Caillat, T., J.P. Fleurial, and A. Borshchevsky, *Bridgman-solution crystal growth and characterization of the skutterudite compounds $CoSb_3$ and $RhSb_3$* . Journal of Crystal Growth, 1996. **166**(1-4): p. 722-726.
77. Morelli, D.T., y col., *Low-temperature transport properties of p-type $CoSb_3$* . Physical Review B, 1995. **51**(15): p. 9622-9628.
78. Bertini, L., y col. *Grain size dependence of transport properties of nano-engineered thermoelectric $CoSb_3$* . in *Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on - ICT*. 2003.
79. Zhang, J.X., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of $CoSb_3$ compounds by spark plasma sintering*. Materials Letters, 2004. **58**(14): p. 1981-1984.
80. Liu, K., Z. Jiuxing, and X. Dong, *The exploration for synthesizing $CoSb_3$ powder by mechanical alloying*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **184**(1-3): p. 257-260.
81. Park, C.-H. and Y.-S. Kim, *Ab initio study of native point-defects in $CoSb_3$: Understanding off-stoichiometric doping properties*. Physical Review B, 2010. **81**(8): p. 085206.
82. Bhattacharya, S. and R. Mallik, *Seebeck Coefficient in Nonparabolic Bulk Materials*. Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(5): p. 1221-1232.
83. Kawaharada, Y., y col., *Thermoelectric properties of $CoSb_3$* . Journal of Alloys and Compounds, 2001. **315**(1-2): p. 193-197.
84. Slack, G.A. and V.G. Tsoukala, *Some properties of semiconducting $IrSb_3$* . Journal of Applied Physics, 1994. **76**(3): p. 1665-1671.
85. Keppens, V., y col., *Localized vibrational modes in metallic solids*. Nature, 1998. **395**(6705): p. 876-878.

86. Hermann, R.P., y col., *Einstein Oscillators in Thallium Filled Antimony Skutterudites*. Physical Review Letters, 2003. **90**(13): p. 135505.
87. Feldman, J. and D. Singh, *Lattice dynamics of skutterudites: First-principles and model calculations for CoSb₃*. Physical Review B, 1996. **53**(10): p. 6273-6282.
88. Koza, M.M., y col., *Breakdown of phonon glass paradigm in La-and Ce-filled Fe₄Sb₁₂ skutterudites*. Nature Materials, 2008. **7**(10): p. 805-810.
89. Li, W. and N. Mingo, *Thermal conductivity of fully filled skutterudites: Role of the filler*. Physical Review B, 2014. **89**(18): p. 184304.
90. Sales, B.C., D. Mandrus, and R.K. Williams, *Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials*. Science, 1996. **272**(5266): p. 1325-1328.
91. Sales, B.C., y col., *Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses*. Physical Review B, 1997. **56**(23): p. 15081-15089.
92. Fleurial, J.P., y col. *High figure of merit in Ce-filled skutterudites*. in *Thermoelectrics, 1996., Fifteenth International Conference on*. 1996.
93. Chen, L. *Recent advances in filled skutterudite systems*. in *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on*. 2002.
94. Shi, X., y col., *Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(15): p. 1745-1754.
95. Yang, J., y col., *Dual-frequency resonant phonon scattering in Ba_xR_yCo₄Sb₁₂ (R=La, Ce, and Sr)*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(19): p. -.
96. Li, H., y col., *Preparation and thermoelectric properties of high-performance Sb additional Yb_{0.2}Co₄Sb_{12+y} bulk materials with nanostructure*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(20): p. -.
97. Pei, Y.Z., y col., *Thermoelectric properties of Eu_yCo₄Sb₁₂ filled skutterudites*. Solid State Sciences, 2008. **10**(10): p. 1422-1428.
98. Pei, Y.Z., y col., *Improving thermoelectric performance of caged compounds through light-element filling*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(4): p. 042101.
99. Pei, Y.Z., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of K_yCo₄Sb₁₂*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(22): p. 221107.
100. Zhang, J., y col., *High-pressure synthesis of phonon-glass electron-crystal featured thermoelectric Li_xCo₄Sb₁₂*. Acta Materialia, 2012. **60**(3): p. 1246-1251.

101. Chen, L.D., y col., *Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of $Ba_yCo_4Sb_{12}$* . Journal of Applied Physics, 2001. **90**(4): p. 1864-1868.
102. Puyet, M., y col., *High temperature transport properties of partially filled $Ca_xCo_4Sb_{12}$ skutterudites*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(9): p. 4852-4855.
103. Zhao, X.Y., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of Sr-filled skutterudite $Sr_yCo_4Sb_{12}$* . Journal of Applied Physics, 2006. **99**(5): p. 053711.
104. Lu, Q.M., y col., *Effects of double filling of La and Ce on thermoelectric properties of $Ce_mLa_nFe_{1.0}Co_{3.0}Sb_{12}$ compounds by spark plasma sintering*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(10): p. 106107.
105. Shi, X., y col., *Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $Ba_xYb_yCo_4Sb_{12}$ double-filled skutterudites*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(18): p. 182101.
106. Zhao, W., y col., *Enhanced Thermoelectric Performance in Barium and Indium Double-Filled Skutterudite Bulk Materials via Orbital Hybridization Induced by Indium Filler*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(10): p. 3713-3720.
107. Bai, S.Q., y col., *Enhanced thermoelectric performance of dual-element-filled skutterudites $Ba_xCe_yCo_4Sb_{12}$* . Acta Materialia, 2009. **57**(11): p. 3135-3139.
108. Rogl, G., y col., *Effect of HPT processing on the structure, thermoelectric and mechanical properties of $Sr_{0.07}Ba_{0.07}Yb_{0.07}Co_4Sb_{12}$* . Journal of Alloys and Compounds, 2012. **537**(0): p. 183-189.
109. Rogl, G., y col., *n-Type skutterudites $(R,Ba,Yb)_yCo_4Sb_{12}$ ($R=$ Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching ZT aprox. 2.0*. Acta Materialia, 2014. **63**(0): p. 30-43.
110. Liu, W.-S., y col., *Improvement of Thermoelectric Performance of $CoSb_{3-x}Te_x$ Skutterudite Compounds by Additional Substitution of IVB-Group Elements for Sb*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(24): p. 7526-7531.
111. Anno, H., y col., *Effects of doping on the transport properties of $CoSb_3$* . Journal of Applied Physics, 1999. **86**(7): p. 3780-3786.
112. Bertini, L., y col., *Nanostructured $Co_{1-x}Ni_xSb_3$ skutterudites: Synthesis, thermoelectric properties, and theoretical modeling*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(1): p. 438-447.
113. He, Q., y col., *The great improvement effect of pores on ZT in $Co_{1-x}Ni_xSb_3$ system*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(4): p. 042108.

114. Tashiro, H., y col., *Effects of doping Pd/Pt in CoSb₃ crystals on electrical and thermoelectric properties*, in *International Conference on Thermoelectrics*. 1997. p. 326-329.
115. Dimitrov, I., y col., *Einstein modes in the phonon density of states of the single-filled skutterudite Yb_{0.2}Co₄Sb₁₂*. *Physical Review B*, 2010. **82**(17): p. 174301.
116. Liu, W.-S., y col., *Enhanced thermoelectric properties in CoSb_{3-x}Te_x alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **102**(10): p. -.
117. Duan, B., y col., *Synthesis and high temperature transport properties of Te-doped skutterudite compounds*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012. **23**(10): p. 1817-1822.
118. Su, X., y col., *Structure and Transport Properties of Double-Doped CoSb_{2.75}Ge_{0.25-x}Te_x (x = 0.125–0.20) with in Situ Nanostructure*. *Chemistry of Materials*, 2011. **23**(11): p. 2948-2955.
119. Bertini, L., y col. *Chemical alloying and characterization of nanocrystalline Co_{1-x}Ni_xSb_{3-y}Te_y skutterudites*. in *Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on - ICT*. 2003.
120. Stiewe, C., y col., *Nanostructured Co_{1-x}Ni_x(Sb_{1-y}Te_y)₃ skutterudites: Theoretical modeling, synthesis and thermoelectric properties*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(4): p. -.
121. Chitroub, M., F. Besse, and H. Scherrer, *Thermoelectric properties of semi-conducting compound CoSb₃ doped with Pd and Te*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **467**(1–2): p. 31-34.
122. Xu, C., y col., *Thermoelectric Properties of Skutterudites Co_{4-x}Ni_xSb_{11.9-y}Te_ySe_{0.1}*. *Journal of Electronic Materials*, 2014. **43**(6): p. 2224-2228.
123. Mallik, R.C., y col., *Thermoelectric properties of Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12-x}Te_x skutterudites*. *Acta Materialia*, 2013. **61**(18): p. 6698-6711.
124. Dyck, J.S., y col., *Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite Ba_{0.3}Co₄Sb₁₂ doped with Ni*. *Journal of Applied Physics*, 2002. **91**(6): p. 3698-3705.
125. Puyet, M., y col., *Influence of Ni on the thermoelectric properties of the partially filled calcium skutterudites Ca_yCo_{4-x}Ni_xSb₁₂*. *Physical Review B*, 2007. **75**(24): p. 245110.
126. Rogl, G., y col., *Structural and physical properties of n-type skutterudite Ca_{0.07}Ba_{0.23}Co_{3.95}Ni_{0.05}Sb₁₂*. *Intermetallics*, 2010. **18**(3): p. 394-398.
127. Zhang, X., y col., *In situ synthesis and thermoelectric properties of (Fe/Ni)_xCo_{4-x}Sb₁₂ compounds by SPS*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **457**(1–2): p. 368-371.

128. Li, X.Y., y col., *Thermoelectric properties of Te-doped CoSb₃ by spark plasma sintering*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(8): p. 083702.
129. Liang, T., y col., *Ultra-fast synthesis and thermoelectric properties of Te doped skutterudites*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(42): p. 17914-17918.
130. Mallik, R.C., y col., *Transport properties on Sn-filled and Te-doped CoSb₃ skutterudites*. Metals and Materials International, 2008. **14**(5): p. 615-620.
131. Katsuyama, S., y col., *Thermoelectric properties of the skutterudite Co_{1-x}Fe_xSb₃ system*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(12): p. 6708-6712.
132. Ioannidou, A.A., y col., *Microwave Synthesis and Characterization of the Series Co_{1-x}Fe_xSb₃ High Temperature Thermoelectric Materials*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(7): p. 2637-2643.
133. Morelli, D.T. and G.P. Meisner, *Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe₄Sb₁₂*. Journal of Applied Physics, 1995. **77**(8): p. 3777-3781.
134. Tang, X., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite R_yM_xCo_{4-x}Sb₁₂ (R:Ce,Ba,Y;M:Fe,Ni)*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(9): p. 093712.
135. Mallik, R., y col., *Thermoelectric properties of Bi-added Co₄Sb₁₂ skutterudites*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2013. **25**(10): p. 105701.
136. Yang, J., y col., *Power factor enhancement in light valence band p-type skutterudites*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(2): p. 022101.
137. Yang, J., y col., *Electron and Phonon Transport in n- and p-type Skutterudites*. MRS Online Proceedings Library, 2013. **1490**: p. 9-18.
138. Zhang, L., y col., *Thermoelectric performance of mischmetal skutterudites Mm_yFe_{4-x}Co_xSb₁₂ at elevated temperatures*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **490**(1): p. 19-25.
139. Rogl, G., y col., *Thermoelectric properties of novel skutterudites with didymium: DD_y(Fe_{1-x}Co_x)₄Sb₁₂ and DD_y(Fe_{1-x}Ni_x)₄Sb₁₂*. Intermetallics, 2010. **18**(1): p. 57-64.
140. Rogl, G., y col., *New bulk p-type skutterudites DD_{0.7}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12-x}X_x (X=Ge,Sn) reaching ZT>1.3*. Acta Materialia, 2015. **91**(0): p. 227-238.
141. Rogl, G., y col., *Multifilled nanocrystalline p-type didymium – Skutterudites with ZT>1.2*. Intermetallics, 2010. **18**(12): p. 2435-2444.
142. Rogl, G., y col., *A new generation of p-type didymium skutterudites with high ZT*. Intermetallics, 2011. **19**(4): p. 546-555.

143. Tang, X.F., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of filled skutterudite compounds $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ by solid state reaction*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(22): p. 5435-5439.
144. Qiu, P.F., y col., *High-temperature electrical and thermal transport properties of fully filled skutterudites RFe_4Sb_{12} ($R = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu, \text{ and } Yb$)*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(6): p. 063713.
145. Zhou, L., y col., *Thermoelectric properties of p-type $Yb_xLa_yFe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ double-filled skutterudites*. Intermetallics, 2013. **32**(0): p. 209-213.
146. He, Z., y col., *Nano $ZrO_2/CoSb_3$ composites with improved thermoelectric figure of merit*. Nanotechnology, 2007. **18**(23): p. 235602.
147. Chubilleau, C., y col., *Low temperature thermoelectric properties of $PbTe-CoSb_3$ composites*. Intermetallics, 2012. **22**(0): p. 47-54.
148. Shi, X., y col., *Enhanced thermoelectric figure of merit of $CoSb_3$ via large-defect scattering*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(13): p. 2301-2303.
149. Alleno, E., y col., *Thermal Conductivity Reduction in $CoSb_3-CeO_2$ Nanocomposites*. Journal of Electronic Materials, 2010. **39**(9): p. 1966-1970.
150. Fu, L., y col., *Enhancement of thermoelectric properties of Yb-filled skutterudites by an Ni-Induced "core-shell" structure*. Journal of Materials Chemistry A, 2015.
151. Li, H., y col., *High performance $In_xCe_yCo_4Sb_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured $InSb$ phase*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(10): p. 102114.
152. Zhao, X.Y., y col., *Synthesis of $Yb_yCo_4Sb_{12}/Yb_2O_3$ composites and their thermoelectric properties*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(9): p. 092121.
153. Xiong, Z., y col., *High thermoelectric performance of $Yb_{0.26}Co_4Sb_{12}/yGaSb$ nanocomposites originating from scattering electrons of low energy*. Acta Materialia, 2010. **58**(11): p. 3995-4002.
154. Zheng, X.J., y col., *Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(24): p. -.
155. Toprak, M.S., y col., *The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric $CoSb_3$* . Advanced Functional Materials, 2004. **14**(12): p. 1189-1196.
156. Li, H., y col., *Rapid preparation method of bulk nanostructured $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12} + y$ compounds and their improved thermoelectric performance*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(25): p. 252109.

157. Li, Q., Z. Lin, and J. Zhou, *Thermoelectric Materials with Potential High Power Factors for Electricity Generation*. Journal of Electronic Materials, 2009. **38**(7): p. 1268-1272.
158. Tan, G., y col., *Rapid preparation of CeFe₄Sb₁₂ skutterudite by melt spinning: rich nanostructures and high thermoelectric performance*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(40): p. 12657-12668.
159. Biswas, K., S. Muir, and M.A. Subramanian, *Rapid microwave synthesis of indium filled skutterudites: An energy efficient route to high performance thermoelectric materials*. Materials Research Bulletin, 2011. **46**(12): p. 2288-2290.
160. Baláz, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Vol. XIII. 2008, Heidelberg: Springer-Verlag. 413 p.
161. Yang, J., y col., *Synthesis of CoSb₃ skutterudite by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **375**(1-2): p. 229-232.
162. Liu, W.-S., y col., *Thermoelectric property of fine-grained CoSb₃ skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(2): p. 566.
163. Peng, J., y col., *Preparation and characterization of Fe substituted CoSb₃ skutterudite by mechanical alloying and annealing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **381**(1-2): p. 313-316.
164. Mi, J.L., y col., *Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound CoSb₃*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(5): p. 054314.
165. Rogl, G., y col., *High-pressure torsion, a new processing route for thermoelectrics of high ZTs by means of severe plastic deformation*. Acta Materialia, 2012. **60**(5): p. 2146-2157.
166. Rogl, G., y col., *Nanostructuring of p- and n-type skutterudites reaching figures of merit of approximately 1.3 and 1.6, respectively*. Acta Materialia, 2014. **76**(0): p. 434-448.
167. Yang, J., y col., *Investigation of skutterudite Mg₄Co₄Sb₁₂: High pressure synthesis and thermoelectric properties*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(11): p. 113703.
168. Li, X., y col., *Synthesis of iodine filled CoSb₃ with extremely low thermal conductivity*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **615**(0): p. 177-180.
169. Eilertsen, J., y col., *Structure and transport behavior of In-filled cobalt rhodium antimonide skutterudites*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **190**: p. 238-245.
170. Shi, X., y col., *Solid solubility of Ir and Rh at the Co sites of skutterudites*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(12): p. 123525.

171. Rowe, D.M. and G. Min, *Evaluation of thermoelectric modules for power generation*. Journal of Power Sources, 1998. **73**(2): p. 193-198.
172. Wan, S., y col., *The effect of short carbon fibers on the thermoelectric and mechanical properties of p-type $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite composites*. Materials & Design, 2015. **67**(0): p. 379-384.
173. Duan, B., y col., *Enhanced thermoelectric and mechanical properties of Te-substituted skutterudite via nano-TiN dispersion*. Scripta Materialia, 2012. **67**(4): p. 372-375.
174. Salvador, J.R., y col., *Thermoelectric and mechanical properties of melt spun and spark plasma sintered n-type Yb- and Ba-filled skutterudites*. Materials Science and Engineering: B, 2013. **178**(17): p. 1087-1096.
175. Rogl, G., y col., *Thermal expansion of skutterudites*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(4): p. -.
176. Wojciechowski, K.T., R. Zybala, and R. Mania, *High temperature $\text{CoSb}_3\text{-Cu}$ junctions*. Microelectronics Reliability, 2011. **51**(7): p. 1198-1202.
177. Zhao, D., y col., *High temperature reliability evaluation of CoSb_3 /electrode thermoelectric joints*. Intermetallics, 2009. **17**(3): p. 136-141.
178. Xia, H., y col., *Bonding and interfacial reaction between Ni foil and n-type PbTe thermoelectric materials for thermoelectric module applications*. Journal of Materials Science, 2014. **49**(4): p. 1716-1723.
179. Zhao, D., H. Geng, and X. Teng, *Fabrication and reliability evaluation of $\text{CoSb}_3/\text{W-Cu}$ thermoelectric element*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **517**(0): p. 198-203.
180. Zhao, D., y col., *High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(6): p. 3166-3171.
181. Snyder GJ, C.T., *High Efficiency Thermoelectrics Workshop San Diego, California* February 17-20, 2004.
182. Leszczynski, J., K. Wojciechowski, and A. Malecki, *Studies on thermal decomposition and oxidation of CoSb_3* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **105**(1): p. 211-222.
183. Hara, R., y col., *Aging effects of large-size n-type CoSb_3 prepared by spark plasma sintering*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. **349**(1-2): p. 297-301.

184. Zhao, D., y col., *High temperature oxidation behavior of cobalt triantimonide thermoelectric material*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **504**(2): p. 552-558.
185. Godlewska, E., y col., *Degradation of CoSb₃ in Air at Elevated Temperatures*. Oxidation of Metals, 2010. **74**(3-4): p. 113-124.
186. Skomedal, G., y col., *Methods for Enhancing the Thermal Durability of High-Temperature Thermoelectric Materials*. Journal of Electronic Materials, 2013: p. 1-6.
187. Xia, X., y col., *Preparation and structural evolution of Mo/SiO_x protective coating on CoSb₃-based filled skutterudite thermoelectric material*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **604**(0): p. 94-99.
188. Dong, H., y col., *Improved oxidation resistance of thermoelectric skutterudites coated with composite glass*. Ceramics International, 2013. **39**(4): p. 4551-4557.
189. Dong, H., y col., *Fabrication and thermal aging behavior of skutterudites with silica-based composite protective coatings*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **527**(0): p. 247-251.
190. Kambe, M., T. Jinushi, and Z. Ishijima, *Encapsulated Thermoelectric Modules for Advanced Thermoelectric Systems*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(6): p. 1959-1965.
191. Sakamoto, J.S., y col., *Skutterudite-based thermoelectric technology for waste heat recovery: Progress towards a 1 kW generator*. Science of Advanced Materials, 2011. **3**(4): p. 621-632.
192. Omer, S.A. and D.G. Infield, *Design optimization of thermoelectric devices for solar power generation*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **53**(1-2): p. 67-82.
193. Yee, S.K., y col., *\$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(9): p. 2561-2571.
194. Yazawa, K. and A. Shakouri, *Cost-Efficiency Trade-off and the Design of Thermoelectric Power Generators*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(17): p. 7548-7553.
195. LeBlanc, S., y col., *Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**(0): p. 313-327.

Capítulo 2

METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

En este capítulo se realiza una breve descripción de la síntesis, compactación y procesamiento de las Escuteruditas nanoestructuradas en volumen , así como todas las técnicas de caracterización empleadas.



Figura resumen de la fabricación de muestras nanoestructuradas en volumen del CoSb_3 : reactivos y materiales utilizados para la molienda, molino de bolas Pulverisette 6 y el equipo SPS. Este trabajo de síntesis y sinterización fue realizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

2.1 Metodología experimental

Para la obtención del material nanoestructurado de Escuterudita en volumen se realizan varios pasos. Primero, la fase se sintetizó mediante mecanosíntesis en un molino planetario de bolas. Segundo, se realizó la compactación, tanto por Sinterización asistida por plasma pulsado (SPS) como por prensado uniaxial en caliente (HP) para obtener el material nanoestructurado densificado. Tercero, las muestras se pulieron y cortaron con el tamaño adecuado para las distintas caracterizaciones físico-químicas. Cuarto, se realizó la caracterización del polvo y del material sinterizado. Finalmente, se midieron sus propiedades termoeléctricas (Coeficiente de Seebeck, conductividad eléctrica y conductividad térmica). Un esquema del proceso se muestra en la Figura. 2.1.

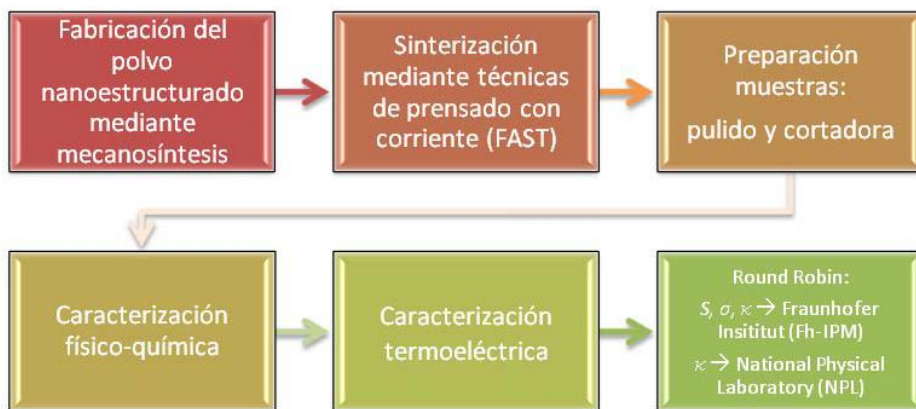


Figura.2.1. Diagrama del proceso desde que el polvo es fabricado hasta su caracterización por varios laboratorios (medidas interlaboratorios –round robin test–).

2.1.1 Síntesis de Polvo Nanoestructurado Mediante Molienda de Alta Energía

La molienda mecánica es un método ampliamente conocido en procesos cerámicos y de industria metalúrgica para la fabricación de material nanoestructurado, cuyas mayores ventajas son la sencillez y el bajo coste del proceso [1]. Aparte de la reducción del tamaño de partícula, durante la molienda se dan otros fenómenos tales como la amorfización,

aglomeración o cambio de algunas de las propiedades del material, como densidad, fluidez o dureza [2].

Dentro de los diferentes tipos de molienda, se destaca la molienda altamente energética en un molino de bolas, con la ventaja de poder sinterizar *in-situ* aleaciones metálicas, nanocomposites e intermetálicos con temperaturas menores a las necesarias por otros métodos más convencionales como es el fundido [3-5]. Este tipo de proceso en el cual se da una transferencia o difusión del material para formar soluciones sólidas o fases metaestables se denomina *aleación mecánica* [6] y fue descubierto por primera vez por Benjamin y *col.* [7] en superaleaciones basadas en níquel con dispersiones uniformes de partículas de óxidos. Posteriormente, la formación de aleaciones metaestables se demostró con el trabajo de aleaciones de Ni-Nb de Koch y *col.*, en 1980 [8].

El molino planetario de bolas recibe su nombre por el movimiento rotatorio de sus viales. En la Figura 2.2 (a) se pueden observar los diferentes movimientos que ocurren en el molino: mientras que el disco de soporte rota en una dirección, las vasijas de molienda lo hacen en la contraria debido a la fuerza centrífuga, causando que las bolas de molienda se muevan en un “efecto de cascada”, donde primero generan una fricción contra la pared para impactar posteriormente sobre la contraria, activando mecánicamente al material. Debido a la molienda, el área superficial del polvo aumenta junto con el número de regiones de alta actividad en la superficie [1, 9].

El molino de bolas utilizado durante esta tesis fue el Fritsch Pulverisette 6, el cual posee la ventaja de tener cuatro vasijas en su interior, pudiéndose moler mayor cantidad de polvo al mismo tiempo (Figura 2.2 (b)). Otras ventajas de este molino es la posibilidad de operar en modo continuo, la automatización del tiempo de molienda y del tiempo en reposo, o la posibilidad de realizar la molienda en atmósfera inerte.

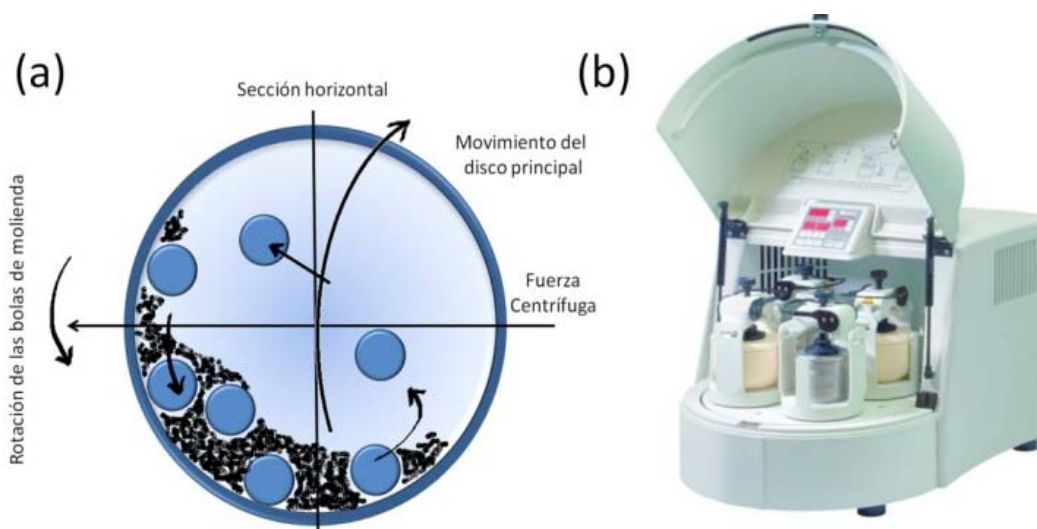


Figura. 2.2. (a) Esquema del movimiento de bolas dentro de la vasija de molienda [1]; (b) Molino Fritsch Pulverisette 6, en el cual se observa el disco principal y las cuatro vasijas de molienda.

Hay diferentes factores a tener en cuenta a la hora de realizar la molienda, dependiendo del material a moler y sus características que afectan a la microestructura y/o fase final. Los materiales se pueden clasificar en dúctiles o frágiles, y dependiendo de la mezcla inicial, se favorecerá la soldadura frente a la fractura (materiales dúctiles) o *viceversa* (materiales frágiles) [10].

2.1.1.1 Variables Del Proceso

Algunos de los parámetros más importantes están descritos en la Figura 2.3 [1, 9, 11]. Todos ellos no son completamente independientes, y será necesaria su optimización para obtener el producto final deseado.

- a) Tipo de molienda: como se describió anteriormente, dependiendo del tipo de material a moler, su capacidad y la energía empleada existen diferentes tipos de molinos. Los más comunes para molienda de alta energía son el molino vibratorio, el molino de atrición y el molino planetario.



Figura 2.3. Esquema de los factores principales que afectan al proceso de molienda.

- b) Material de la vasija y bolas: dependiendo de si el material es más dúctil o más frágil, es necesario elegir correctamente el tipo de material del que se forman las vasijas y las bolas [12]. La densidad del medio de molienda debe ser la suficiente para que las bolas generen la fuerza de impacto suficiente. Por tanto, materiales comunes para la molienda altamente energética son el acero templado (Fe-Cr), acero inoxidable (Fe-Cr-Ni) o carburo de wolframio (WC, Co), entre otros. Otro factor que influye en la decisión del material de molienda es la contaminación posterior que sufre el polvo molido, debido a los choques energéticos que se producen en el interior de las vasijas.
- c) Relación bolas-carga: se refiere a la relación entre el peso de las bolas y el del polvo de partida ("*Ball-to-powder weight ratio, BPR*"). Dependiendo de la energía que requiera el proceso de molienda, es

necesario ajustar el número de bolas y el *BPR*. Normalmente, diámetros de bola menores y menores relaciones bola-carga producen lo que se llama “soft milling”, condiciones de molienda suaves, mientras que radios mayores conllevan una molienda más energética. El *BPR* influye también considerablemente en el tiempo requerido para obtener una determinada fase, ya que a mayores *BPR*, más energía es transferida a las partículas de polvo, y más rápida es la molienda, aunque igualmente la temperatura aumenta, y puede causar cambios en la constitución de las fases finales de producto. Para moliendas en molino planetario es necesario tener en cuenta también que el nivel de llenado de la vasija no puede exceder nunca de $2/3$ de la vasija.

- d) Tiempo de molienda: el tiempo suele variar dependiendo del tipo de molino utilizado, del tipo de material a moler, de la relación bola-carga y de la temperatura de la molienda [1]. Se debe realizar un estudio en cada caso para encontrar el tiempo de molienda óptimo, ya que el exceso de tiempo de molienda conlleva contaminación del polvo y la aparición de fases no deseables.
- e) Velocidad de molienda: a medida que la velocidad aumenta, se transfiere más energía al material. Sin embargo, existe una velocidad crítica de molienda por encima de la cual las bolas no tendrían el movimiento de cascada descrito anteriormente, y no impactarían contra la pared contraria. Por tanto, es necesario encontrar la velocidad óptima de molienda para que posea la máxima energía en la colisión. Es necesario ajustar además la velocidad dependiendo del material, ya que velocidades muy altas generan altas temperaturas y pueden llevar a fases secundarias o a la descomposición del material.
- f) Atmósfera de molienda: se ha observado que la atmósfera elegida afecta en gran medida a la constitución del producto final. Las atmósferas inertes más usadas para prevenir la contaminación del polvo por formación de óxidos o nitruros son helio o argón altamente puros. Estas moliendas deben llevarse a cabo en cámaras de guantes con atmósfera controlada, y todo ello encarece mucho el producto final.

En algunos casos, se han sinterizado nanocomposites e intermetálicos *in-situ* mediante diferentes atmósferas reactivas, como el uso de atmósferas de nitrógeno o amoníaco para producir nitruros, o hidrógeno para producir hidruros [3, 13-15].

Las condiciones de molienda utilizadas en esta tesis para la mayoría de los experimentos fueron vasijas y bolas de carburo de wolframio, en una relación bola:carga 30:1, es decir, 5 bolas de 20 mm de diámetro para 10 gramos de reactivos incorporados al principio de la molienda. Para evitar sobrecalentamiento se realizó la molienda durante 30 minutos y 10 minutos de descanso para cada ciclo. Esta relación y cantidad de bolas se utiliza para una molienda altamente energética, ya que produce más choques bola-vasija y por tanto, más energía dentro de la vasija. Como comparativa, se realizaron otras moliendas con vasijas y bolas de acero inoxidable. En este caso para obtener unas condiciones de molienda altamente energética la relación bola: carga fue de 18.5:1. La atmósfera usada fue aire para ambos, lo cual simplifica el proceso de molienda y las condiciones para una posterior transmisión de la tecnología a la industria.

Finalmente, se realizaron algunos experimentos en atmósfera de argón como comparativa a la molienda de aire, en la Universidad Autónoma de Madrid. El molino utilizado en este caso fue un Spex 8000 dentro de una caja de guantes, modificándose los parámetros de molienda de acuerdo con el volumen de la vasija, siendo el radio bolas:polvo de 5:1, vasijas de acero, 12 bolas de 5 mm de diámetro y 30 minutos de molienda y 15 de reposo.

2.1.1.2 Molienda Del CoSb_3

Uno de los primeros trabajos de molienda para obtener CoSb_3 mediante los reactivos de partida Co y Sb, en proporción 1:3, fue de Yang y *col.* [16]. Utilizando un molino planetario QM-4F en atmósfera de argón, con una relación bola-carga de 10:1 y el material de molienda de acero inoxidable, consiguieron la fase CoSb_3 en 10 horas, junto con varias fases secundarias. Con tratamiento posterior de 700 °C, en menos de 11 horas se obtuvo la fase pura, demostrándose que la molienda altamente energética era un método efectivo para la obtención del CoSb_3 y mucho más corto que otros métodos tradicionales de estado sólido.

El proceso de molienda se ha ido optimizando para el triantimoniuro de cobalto sin dopar [17], dopado en posiciones de cobalto o antimonio, o llenado [18].

2.1.2 Método de sinterización

La sinterización consiste en la compactación mediante un tratamiento térmico de un material en polvo, o compactado en verde, por coalescencia entre partículas por difusión. La temperatura de este proceso debe ser por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. A estas temperaturas se produce difusión atómica en las superficies de contacto entre partículas, generando uniones químicas.

2.1.2.1 Sinterización Asistida por Corriente de Plasma Pulsada (SPS)

Dentro de las técnicas de compactación asistidas por corriente eléctrica, la sinterización asistida por corriente de plasma pulsada, o SPS (Spark Plasma Sintering) es un proceso a bajas temperaturas y cortos períodos de tiempo que se caracteriza por pulsos cortos (aprox. 3 ms) de corriente DC. Esta técnica está en auge gracias a sus características que lo hacen ideal para la nano-estructuración de materiales en volumen [19].

Esta técnica de sinterización se inició a finales de los años 30 en Estados Unidos, pero no fue sino en Japón a mediados de los 60 cuando se investigó más en profundidad y se patentó como “Sinterización por descarga eléctrica” (EDS) [20]. A principios de los 90 se desarrollaba la segunda generación denominada “Plasma Activated Sintering” (PAS), las cuales llegaban a presiones superiores a 5 MPa y a la generación de pulsos de hasta 800 A, mejorando considerablemente la eficiencia de la sinterización y utilizándose principalmente para la investigación de materiales. Finalmente con el SPS se logran presiones entre 10 y 100 MPa y corrientes de 2.000 a 20.000 A, siendo una tecnología aplicable al sector industrial para el procesado sintético de multitud de materiales, como compuestos intermetálicos, cerámicos reforzados con fibras, materiales funcionales, materiales compuestos y materiales nanocristalinos, los cuales son difíciles de sinterizar por métodos convencionales.

2.1.2.1.1 Principios básicos del SPS

El SPS se caracteriza por utilizar presión uniaxial relativamente baja (normalmente menores de 100 MPa) y pulsos de corriente pulsados DC para sinterizar los polvos. Durante estos pulsos de corriente las partículas coalescen sin apenas modificar el tamaño de partícula ni las características del material, obteniéndose materiales en volumen altamente densificados y nanoestructurados (Figura 2.4 (b)).

Con respecto al mecanismo, aun no está bien definido cómo se unen las partículas entre sí. La mayoría, aunque no todos los mecanismos, asumen la presencia de un plasma generado momentáneamente entre las partículas, que genera una activación de la superficie, eliminando las impurezas sobre ésta, calor de Joule, evaporación y/o fusión local, electromigración y difusión asistida por el campo [21]. De estos mecanismos, el calor de Joule, la evaporación y fusión local (especialmente en metales) y la electromigración están bien establecidos. Los otros mecanismos, especialmente los que proponen la presencia de un plasma, son por ahora hipotéticos [22-23].

La tecnología del SPS se ha usado en la unión de materiales, crecimiento de cristales, facilitar reacciones químicas y conformar materiales en diferentes formas [24].

En la Figura.2.4.(a) se representa la configuración básica del SPS. Para el prensado uniaxial, el sistema consta de un mecanismo de presurización y electrodos de presión y cámara de vacío refrigerados por agua. El pulso de alta corriente se obtiene mediante un generador de corriente DC. El sistema posee también un mecanismo de control de atmósfera (vacío, aire o argón), una unidad de control del agua de refrigeración, unidad de medición de posición, medida de temperatura, unidad de presión aplicada y varias unidades de seguridad.

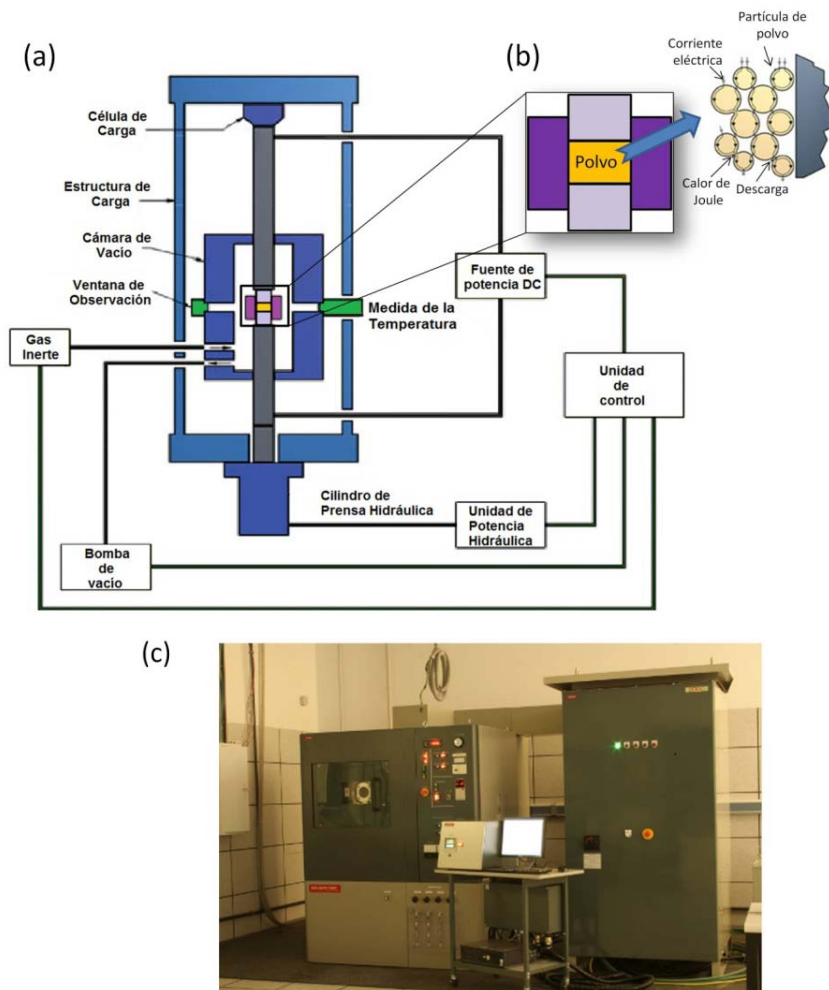


Figura.2.4. (a) y (b) Configuración de un sistema SPS y modo de coalescencia de las partículas. Imágenes modificadas de la referencia [25]; c) Equipo de SPS del Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

En este trabajo de tesis, la sinterización asistida por corriente de plasma pulsada se realizó en un equipo SPS DR. SINTER SPS-1050-CE, con un molde de grafito de 20 mm de diámetro interno. Todas las muestras se llevaron a cabo a una presión uniaxial constante de 50 MPa y velocidad de calentamiento de $120\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ aproximadamente. Finalmente, se mantenía durante 15 minutos a la temperatura de sinterización fijada, 500 o $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 5 se muestra el movimiento relativo del pistón (mm) durante la sinterización, observándose primeramente una dilatación y posteriormente

una contracción alrededor de 550 °C, indicativa de que la muestra está sinterizando. Las muestras que se realizaron fueron de 15 o 20 mm de diámetro, con un espesor de alrededor de 2 mm.

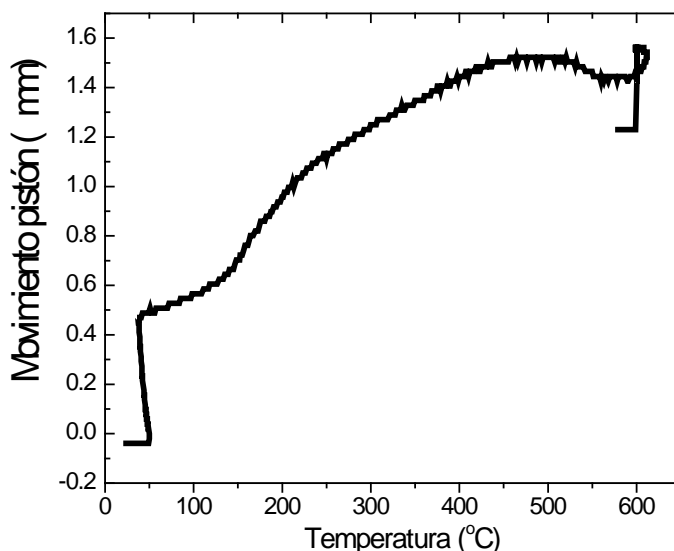


Figura 2.5. Curva dilatométrica de una muestra de CoSb_3 sinterizada a 600 °C/15 min/50 MPa y 120 °C/min.

2.1.2.1.2 Impacto del SPS en la nanoestructura

Junto con los nuevos métodos de síntesis para obtener materiales nanoestructurados, la mejora en la figura de mérito no hubiera sido posible sin las técnicas de sinterización que mantienen esta nanoestructura en materiales compactados. Se han realizado varios estudios sobre el efecto de la nanoestructura de estos materiales densos nanoestructurados en las propiedades termoeléctricas. Por ejemplo, Zhang y *col.* observaron cambios de la conductividad en CoSb_3 sin dopar modificando la temperatura de sinterización de 600 a 700 °C [26]. Este mismo efecto lo describió Liu y *col.*, posteriormente, modificando la temperatura de sinterizado de 300°C a 600 °C [27]. Mi y *col.* compararon también diferentes métodos de síntesis y sinterización, obteniendo los mejores resultados con el SPS [28].

En esta tesis se ha realizado la caracterización morfológica y el estudio de las propiedades termoeléctricas a diferentes temperaturas de sinterización (450, 500 y 600 °C) durante 5 o 15 minutos, manteniendo constantes la rampa de calentamiento a 120 °C/min y presión de 50 MPa.

2.1.3 Preparación de las Muestras en Volumen

Una vez obtenidos los discos de 15 o 20 mm de diámetro del SPS era preciso eliminar el grafito mediante pulido y posteriormente cortar la muestra para obtener las piezas con las dimensiones necesarias para las medidas. Se utilizó para ello una cortadora de precisión de disco de diamante IsoMet® 5000. Para ello, el disco se fijaba a un vidrio circular mediante el adhesivo CrystalBond™ en caliente. Debido a la fragilidad de la muestra, se escogieron unas condiciones de corte suaves, 300 rpm y 3 mm/min. La exactitud de posicionamiento del disco es de 2 µm. El disco de 20 mm se cortaba en dos piezas, una de 10 x 10 mm² para las medidas de conductividad térmica y otra de 4 x 12 mm² aprox. para las medidas del factor de potencia, de 2 mm de alto ambas. Las muestras de 15 mm de diámetro se cortaban para obtener medidas únicamente de conductividad térmica.

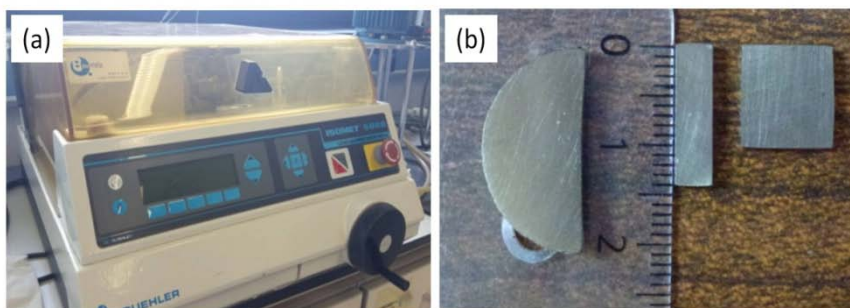


Figura 2.6. (a) Cortadora IsoMet® 5000 y (b) muestras antes y después de ser preparadas para la medida: a la izquierda el corte de un disco de 200 mm de \varnothing por 2 mm de alto, a la derecha las piezas de 10 x 10 x 2 mm³ y 4 x 14 x 2 mm³.

2.2 Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas durante este trabajo doctoral se pueden dividir en:

- Espectroscopías:
 - o Difracción de Rayos X
 - o Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)
 - o Raman Confocal
- Microscopías:
 - o Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - o Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - o Microscopía de Fuerzas atómicas (AFM)
 - AFM-Conductivo
 - Microscopía de fuerza de sonda Kelvin
- Análisis térmico
 - o Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)
- Propiedades termoeléctricas
 - o Medidas de factor de potencia en plano (Seebeck y conductividad eléctrica)
 - o Medidas de coeficiente Seebeck fuera del plano (Microsonda Seebeck)
 - o Medidas de conductividad térmica
 - o Medidas de efecto Hall

2.2.1 Difracción de Rayos X

La caracterización estructural tanto del polvo nanoestructurado como de las muestras sinterizadas en volumen durante la tesis han sido analizadas mediante difracción de rayos X, en el difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación K_{α} del cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) del Instituto de Cerámica y Vidrio.

La técnica de difracción de rayos X se basa en la interacción entre esta radiación electromagnética, con elevada energía y longitud de onda muy similar a la distancia interatómica de los sólidos, con el material cristalino [29]. Al incidir el haz de rayos X con un cierto ángulo θ , cada átomo interacciona con sus electrones exteriores, reflejando parte de la radiación en diferentes direcciones y modificándose ligeramente su frecuencia

(dispersión de Rayleigh). Dependiendo de si interfieren entre sí (constructiva o destructivamente), dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la localización de los átomos del cristal mediante la ley de Bragg.

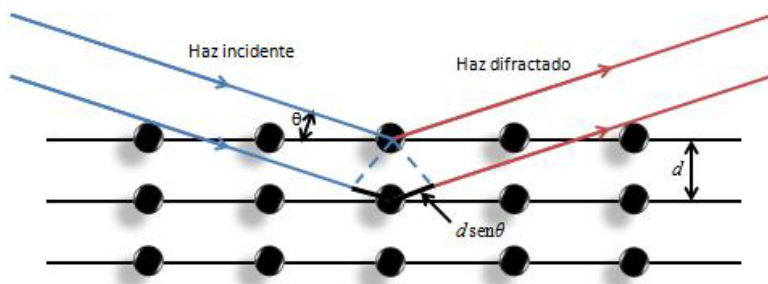


Figura.2.7. Esquema mostrando la interacción entre los rayos X y los planos cristalinos de un material con una distancia interplanar d .

La estructura de la celda unidad de un compuesto se puede determinar analizando los haces de rayos X de acuerdo con la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin (\theta), \quad (2.1)$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia de los rayos con respecto a los planos de dispersión, n es el orden de la difracción y λ es la longitud de onda del haz incidente.

Cada sólido cristalino posee un patrón de difracción de rayos X único, dependiendo de su periodicidad atómica, lo cual puede ser usado para determinar la estructura del material. Mientras las posiciones angulares de los picos de difracción se relacionan con los parámetros de la celda unidad, las intensidades lo hacen con la simetría de la red [30].

El difractómetro Bruker D8 utilizado durante la tesis posee una geometría Bragg-Brentano, en la cual los rayos X, generados en el tubo de rayos catódicos, son colimados y dirigidos hacia la muestra. El portamuestras gira en la trayectoria del haz de rayos X colimado en un ángulo θ mientras que el detector de rayos X está montado sobre un brazo para recoger los rayos difractados y gira a un ángulo de 2θ . El instrumento

utilizado para mantener el ángulo y girar la muestra se denomina goniómetro (Figura.2.8.).

Cuando la geometría de los rayos X incidentes sobre la muestra satisface la ecuación de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se origina un pico de intensidad. El detector recoge esta señal y la convierte en cuentas por unidad de tiempo, siendo el número de cuentas proporcional a la intensidad de radiación incidente.

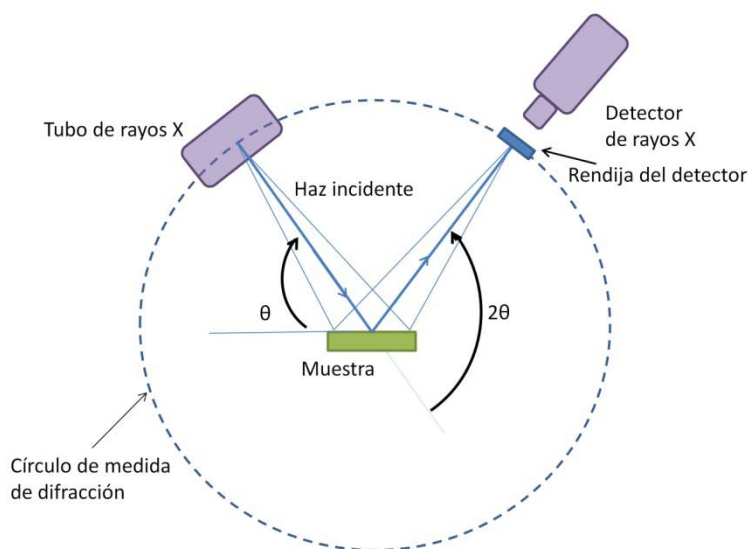


Figura 2.8. Configuración del espectrómetro de Bragg-Brentano (θ - 2θ) [31].

Los difractogramas fueron adquiridos barriendo ángulos entre 20° y 80° , con un paso de escaneo de 0.02° y tiempo de acumulación de 4 segundos. El programa de adquisición y tratamiento de datos fue el Diffract/AT, y la base de datos con los patrones para realizar comparaciones fue la del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no-destruktiva que estudia las transiciones vibracionales, rotacionales y otras de baja frecuencia de

moléculas o átomos cristalinos. Fue descubierta en 1928 por Sir Chandrasekhra Venkata Raman [32] usando la luz del sol como fuente y un telescopio como colector. El detector fueron sus ojos. La espectroscopía Raman da abundante información acerca de identificación química, caracterización de estructuras moleculares, efectos de enlaces, estrés y entorno (tensiones y esfuerzos) en un material [33-34].

El efecto Raman se basa en la observación de la dispersión inelástica de la luz monocromática, normalmente proveniente de un láser, y las medidas de los desplazamientos de energía de la luz incidente debido a las propiedades vibracionales de la muestra.

Los enlaces químicos de las moléculas están sometidos constantemente a movimientos oscilatorios, tanto rotacionales como vibracionales. Estas oscilaciones poseen un valor concreto de la energía molecular al darse a frecuencias concretas. Cuando un haz láser se focaliza en la muestra, las moléculas de la sustancia son excitadas a estados electrónicos no permitidos e inmediatamente caen a su estado original liberando un fotón. Dependiendo del intercambio energético que sucede tras el choque fotón-molécula, se pueden distinguir dos tipos:

- Choque elástico: cuando se da este tipo de choque, el fotón vuelve al nivel energético de partida, por lo que no hay intercambio de energía. Se llama dispersión de tipo Rayleigh.
- Choque inelástico: el fotón que incide y el emitido poseen diferente energía. Si el fotón dispersado posee menor número de onda, es decir, el desplazamiento de energía es negativo, se llama proceso Raman Stokes, mientras que si al incidir el fotón el desplazamiento de energía es positivo se llama proceso Raman anti-Stokes (mayor longitud de onda) (Figura 2.9.).

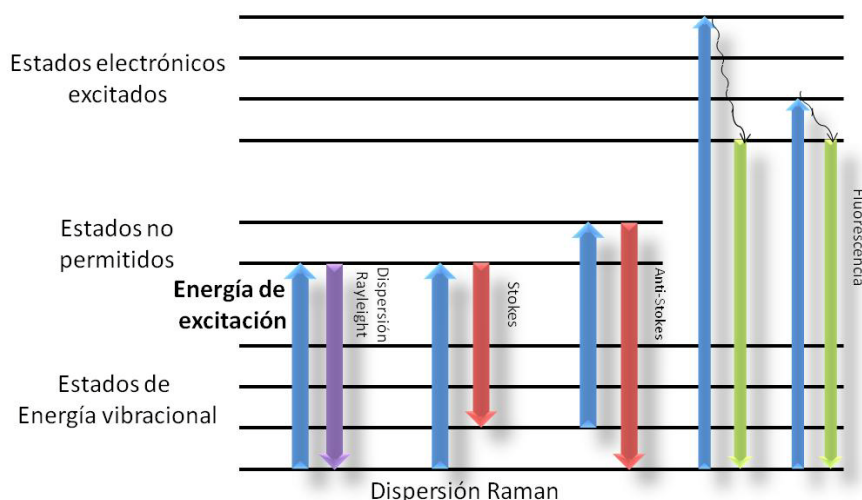


Figura 2.9. Diferentes mecanismos de procesos de dispersión de la luz, y los tres intercambios fotón-molécula que se pueden dar en la dispersión Raman.

En nuestro caso, el microRaman fue utilizado tanto para observar las diferentes fases de los nanocompuestos mediante mapas de Raman, como para observar los cambios en la estructura cristalina en las muestras dopadas de CoSb_3 . En los espectros Raman, la posición de la banda, la intensidad y el ancho de banda están estrechamente relacionados con el orden, tamaño del cristal y defectos en el material. Al introducir elementos en la estructura, como pueden ser el telurio o el níquel, los espectros Raman deberían desplazarse energéticamente. Una disminución en el número de onda del modo vibracional indica un aumento en el espaciado reticular, mientras que la disminución de este parámetro produce un aumento de la frecuencia de vibración. Los espectros Raman del CoSb_3 también se utilizaron para ver diferencias de cristalinidad, defectos estructurales o dislocaciones entre los nanogranos, ya que poseían diferencias en las intensidades en las bandas, en el ancho de banda Raman y forma de la banda. Éstos están estrechamente relacionados con el orden cristalino y la densidad de defectos.

En principio, el ancho de banda se relaciona con la vida útil de los fonones. La presencia de trastorno cristalino produce una disminución de la vida útil de fonones, generando un aumento del ancho de banda. Otro parámetro muy sensible a la estructura de los cristales es la intensidad de

las bandas Raman. La cantidad de material está directamente relacionada con la intensidad Raman y un daño en la red conduce a una disminución en la intensidad de los modos, relacionada con la ruptura de los enlaces y los cambios en los desplazamientos de fuerza atómica.

En esta tesis las medidas de espectroscopía Raman se realizaron en el Instituto de Cerámica y Vidrio usando un Raman Confocal Witec α 300 RA acoplado a un microscopio óptico con un láser Nd:YAG (532 nm) a temperatura ambiente en aire. En las muestras en polvo se utilizó una potencia de 0.25 mW para no quemar la muestra, mientras que en las muestras compactadas se utilizó una potencia de 1 mW. El rango de medida fue de 50 a 900 cm^{-1} . Los espectros fueron analizados usando el software Witec Control Plus.

Los espectros Raman recogidos en esta tesis doctoral fueron realizados por el Doctor Adolfo del Campo, del Instituto de Cerámica y Vidrio.

2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica cualitativa donde obtenemos información de la morfología de la superficie de la muestra.

Los microscopios electrónicos, los cuales no están limitados por las lentes ópticas y la luz, permiten mayores magnificaciones y una mayor profundidad del foco, revelando más detalles de la estructura [35]. Los componentes de un SEM son generalmente: un sistema de vacío; un sistema generador de haces electrónicos (normalmente tungteno); un sistema para dirigir el haz que consiste en unas lentes electromagnéticas y unas bobinas que controlan el tamaño, forma y posición del haz de electrones que llega a la superficie de la muestra; un sistema que envuelve las diferentes señales generadas de la interacción entre el haz de electrones y la muestra; un sistema de detección; un sistema de procesado de señales y un sistema de recogida de datos [36].

La microscopía electrónica de barrido se basa en generar un haz de electrones, mediante la aplicación de un campo magnético o eléctrico a un filamento, el cual es focalizado y dirigido a la muestra con un sistema acelerador de electrones (30-40 kV) y un sistema de lentes electrónicas. Al incidir, una parte de los electrones se refleja y otra ioniza átomos de la muestra generando diferentes procesos de emisión de electrones. Dentro de todas las señales generadas, los electrones secundarios dan información sobre la morfología de la muestra, y los electrones retrodispersados sobre las zonas con diferente número atómico, lo que permite obtener información sobre la composición del material.

La superficie de las muestras compactadas se caracterizaron con un microscopio de mesa Hitachi TM-1000 del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), el cual permite obtener imágenes sin una preparación especial de las muestras, trabajando a un voltaje de aceleración de 15 kV.

Posteriormente estas imágenes fueron tratadas con el software ImageJ® para encontrar el porcentaje de óxidos en las muestras. Mediante el microscopio óptico, se observa una diferencia de brillo entre la zona metálica (más brillante) y la zona de óxidos (más oscura). Haciendo un balance de blancos y negros en la imagen modificada en formato tiff, mediante la herramienta threshold en ajuste del programa, se puede llegar a obtener la proporción en área de las zonas de óxido (zonas negras) frente a las de la matriz de CoSb_3 (zona blanca continua) mediante la herramienta análisis de partículas (Figura 2.10.).

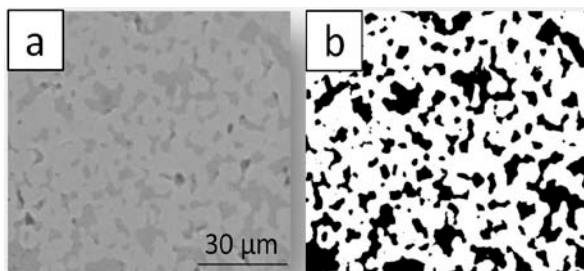


Figura 2.10. (a) Imagen óptica tomada con el microscopio electrónico TM-1000 a 15 kV; (b) La misma imagen tratada con el software comercial ImageJ®, donde se observan con mayor diferencia las zonas con diferente brillo en blancos y negros.

2.2.4 Espectrometría de rayos X por dispersión de energías

El sistema EDS (espectrometría de rayos X por dispersión de energías) consiste en un SEM con un detector de los rayos X que se generan de la interacción del haz de electrones con la muestra. Analizando la energía del fotón de rayos X es posible obtener la composición atómica del material con bastante precisión para elementos pesados.

El análisis composicional tanto del polvo como de las muestras en volumen en esta tesis se realizó con un equipo SEM Zeiss DSM 950 del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), equipado con un detector de electrones secundarios, con una magnificación de hasta 300000x y un voltaje de aceleración entre 1 y 30 kV. Este equipo posee además un sistema de microanálisis EDS Tracor Northern Micro Z-II.

Algunas de las muestras se estudiaron por el doctor Alberto Moure con un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo Hitachi S-4700 FESEM, en el cual las imágenes poseen mejor resolución y son más nítidas, del Instituto de Cerámica y Vidrio.

2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una de las técnicas más poderosas, pudiendo revelar detalles más finos de la estructura interna, como estructura cristalina, morfología, estados de aglomeración, dislocaciones y fronteras de grano o en general, la estructura con resolución atómica. Pueden llevarse a cabo también análisis químicos de las muestras.

La invención del TEM fue en el año 1931 por Max Knoll y Ernst Ruska en la *Berlin Technische Hochschule*, comercializándose por primera vez en Siemens en 1939. E. Ruska recibió en 1986 el premio Nobel por este trabajo [37-38].

Los primeros microscopios basados en haces de electrones poseían resoluciones de 10 nm. Hacia 1944 la resolución bajó a 2 nm, siendo la resolución de los microscopios de luz de 200 nm. Esta mejora hasta la escala atómica se basó en parte al aumento del voltaje de aceleración del haz de

electrones, y por otro lado en el progreso de la tecnología de las lentes electrónicas, las cuales minimizaban las aberraciones y proveían una imagen más clara, así como las mejoras de los sistemas de vacío y los cañones de electrones.

Un equipo de TEM está formado por un sistema de iluminación, el cual recoge los electrones del cañón y los transfiere a la muestra, de manera que algunos de los electrones rebotan o son absorbidos, y otros interaccionan con la muestra al atravesarla; las lentes objetivo, que recogen estos electrones transmitidos, y finalmente, el sistema de imagen con las lentes y aperturas para ampliar y enfocar la imagen final sobre una placa fotográfica o pantalla fluorescente.(Figura 2.11.)

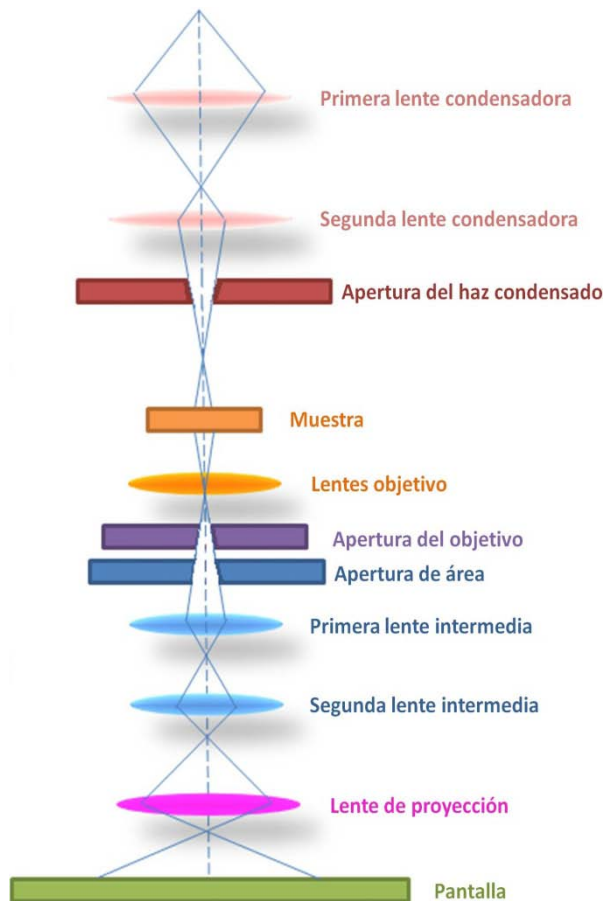


Figura 2.11. Elementos del microscopio electrónico de transmisión [38].

El tamaño de partícula y la morfología del polvo de CoSb_3 fue analizado usando el microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM-2100F (TEM/HRTEM) del Instituto de Cerámica y Vidrio, operando a 200 kV y equipado con un cañón de electrones de emisión de campo que proporciona una resolución de punto de 0.19 nm. Para la preparación de las muestras, las partículas se suspendieron cuidadosamente en etanol. La suspensión se dejó caer sobre una rejilla TEM de cobre sobre cinta de carbono, mejorando así el contraste y eliminando los efectos de carga eléctrica. El microscopio está acoplado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva INCA (EDXS), de Oxford Instruments, utilizado para el análisis químico elemental.

2.2.6 Microscopía de Fuerzas Atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) es un tipo de técnica de barrido con sonda (SPM) mediante la cual es posible el estudio de la superficie de una muestra a escala atómica [39]. El AFM fue descubierto en 1986 por Binning, Quate y Geber [40] y se basa en la medida de las interacciones entre una punta y la muestra. Los componentes básicos de este sistema son un cantiléver o micropalanca con una punta cuyo radio de curvatura debe ser del orden de nanómetros, un haz láser, un fotodetector y un escáner piezoeléctrico. Normalmente lleva un microscopio óptico para ayudar a situar la punta.

Cuando acercamos la punta del AFM a la superficie de la muestra, ésta sufre una serie de fuerzas, que van desde electrostáticas a Van der Waals dependiendo de la cercanía entre punta y muestra [41], que resultan en la deflexión de la micropalanca. Este movimiento es detectado por el haz láser, el cual es detectado por el fotodetector, a partir del cual se puede obtener un perfil topográfico de la superficie. El AFM puede trabajar en diferentes modos de operación: modo contacto, donde el cantiléver permanece estático en contacto con la superficie; modo de no-contacto, donde se hace oscilar la punta cerca de su frecuencia de resonancia y se trabaja o bien en amplitud modulada o en frecuencia modulada; o modo punteado –tapping-, en el cual también se hace oscilar la micropalanca cerca

de su frecuencia de resonancia pero en este caso la punta toca de forma intermitente la superficie de la muestra mientras hace el barrido.

Con el AFM es posible estudiar diferentes propiedades físicas de la superficie de la muestra. Para ello, se analizan las fuerzas entre punta y muestra, como por ejemplo fuerzas magnéticas, eléctricas o de adhesión [42], que estén relacionadas con las propiedades que se quieren analizar. Esto da lugar a modos de trabajo como el AFM-Conductivo [43], con el que se pueden obtener mapas de corriente, o la microscopía de fuerza de sonda Kelvin, que permite el estudio del potencial superficial, por ejemplo.

2.2.6.1 Mapas de topografía con AFM

Las imágenes topográficas obtenidas por AFM en modo no contacto se realizaron en un Microscopio de Fuerzas Atómicas de la compañía Nanotec® en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. Las medidas fueron realizadas en condiciones atmosféricas, usando puntas de silicio, con un radio de punta de entorno a 10 nm. Para el tratamiento de las imágenes obtenidas se usó el *software* WSxM 5.0 Develop de la compañía Nanotec®.

Las medidas de AFM de esta tesis fueron realizadas por el Doctor Miguel Muñoz Rojo del Instituto de Microelectrónica de Madrid.

2.2.6.2 AFM-Conductivo (C-AFM)

En este modo trabajo se utiliza una punta eléctrica de silicio recubierta de platino en contacto con la superficie de la muestra mientras se aplica un voltaje constante a través del material, entre la punta y la base conductora del material. El sistema mide la corriente eléctrica que pasa y permite obtener un mapa de corriente de la superficie del material. Esta técnica permite también obtener curvas *I-V* para determinar la resistencia eléctrica de la muestra. La gran mayoría de las imágenes se obtuvieron aplicando un voltaje de -2 V, que permitió obtener mapas de corriente de la muestra bajo estudio en las cuales se observaron zonas conductoras y no conductoras correspondientes a CoSb_3 y óxidos respectivamente. El *software* ImageJ® fue utilizado para calcular el porcentaje de óxidos

existentes en muestras de CoSb_3 nanoestructurado sin dopar y dopadas con níquel o con telurio.

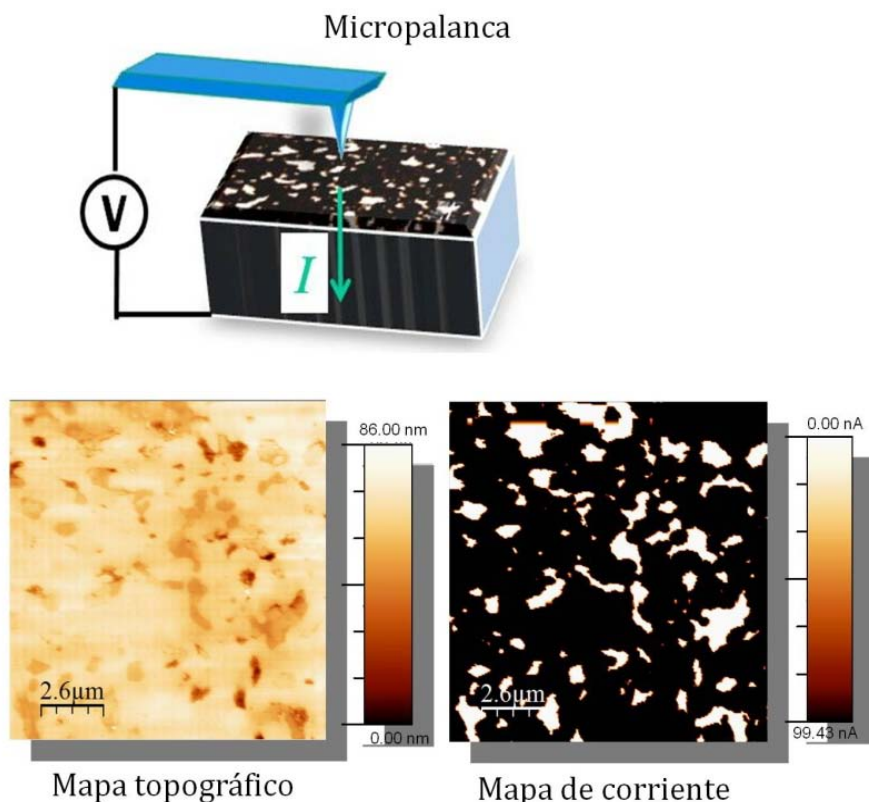


Figura 2.12. (a) Imagen esquemática del modo C-AFM para medidas de la corriente en muestras; (b) Imagen topográfica y mapa de corriente de una muestra de CoSb_3 .

2.2.6.3 Microscopía de fuerza de sonda Kelvin (KPFM)

Este tipo de microscopía es un modo de no-contacto del AFM el cual permite obtener el mapa del potencia superficial de un material simultáneamente con su mapa topográfico. A partir de estas medidas se puede obtener información sobre las funciones de trabajo de las estructuras locales de la superficie de la muestra.

En este modo de trabajo se aplica una señal eléctrica AC y DC a una punta conductora de AFM. Como consecuencia, se genera una interacción electrostática entre la superficie de la muestra y la punta. El primer armónico de dicha fuerza resultante puede ser ajustado a cero mediante el

voltaje DC, lo que permite determinar el potencial superficial local de la muestra.

Mediante esta técnica se ha estudiado el potencial superficial de un nanocomposite de CoSb_3 . Para ello se ha empleado el mismo microscopio que en el caso anterior, pero en este caso se ha utilizado una punta de silicio recubierta de platino (Nanosensors, con una fuerza nominal constante $\sim 2.8 \text{ N/m}$ y una frecuencia de resonancia $\sim 75 \text{ kHz}$).

2.2.7 Análisis termogravimétrico

El análisis térmico diferencial (ATD) consiste en la medida de las diferencias de temperatura entre un material de referencia y nuestra muestra. Esta medida se puede realizar midiendo el tiempo a temperatura constante o midiendo la temperatura a una velocidad constante. Gracias a esta técnica se pueden observar los procesos endotérmicos o exotérmicos que tienen lugar en la muestra, indicando la temperatura y pudiéndose calcular también la entalpía de los mismos.

El análisis termogravimétrico (TG) determina las variaciones de peso del material al someterse a un tratamiento térmico. La variación de peso puede ser por una ganancia de masa indicando absorción en ese caso, o una pérdida, indicando desorción o descomposición. Los diferentes procesos que podrían observarse son solidificación, amorfización, transiciones de fase o cristalización, entre otros. Debido a que es una medida que requiere mucha precisión, suele utilizarse la primera derivada de la curva de la pérdida de peso.

Las medidas fueron realizadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio con el equipo Netzsch modelo STA-409. Los ensayos se realizaron con un crisol de platino y como material de referencia alúmina calcinada. La medida se realizó en atmósfera oxidante y el intervalo de temperaturas entre 30 y 800°C .

El análisis fue realizado por el Doctor Alberto Moure en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

2.2.8 Propiedades Termoeléctricas

2.2.8.1 Medidas de Factor de Potencia

El factor de potencia, es decir, el coeficiente Seebeck al cuadrado por la conductividad eléctrica, se midió en el Instituto de Microelectrónica de Madrid mediante un sistema comercial LSR-3 Linseis en atmósfera de helio. Este sistema puede medir desde temperatura ambiente hasta 800 °C. (Figura 2.13.(a))

El coeficiente Seebeck de un material es la diferencia de voltaje que se genera al aplicar un gradiente de temperatura a lo largo del material. Posee las unidades [V/K].

La Figura 2.13.(b) esquematiza los principios de la medida. La muestra se posiciona verticalmente entre los dos electrodos de Pt y se pone en contacto con dos termopares tipo S, formados por un hilo de Pt y otro de PtRh10.

El electrodo inferior posee un calentador, mientras que el dispositivo de medida se encuentra en un horno. El horno calienta la muestra a una temperatura específica, mientras que el bloque inferior genera un gradiente de temperatura. Los dos termopares en contacto miden el gradiente de temperatura T_1 y T_2 y la diferencia de voltaje generado.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.2)$$

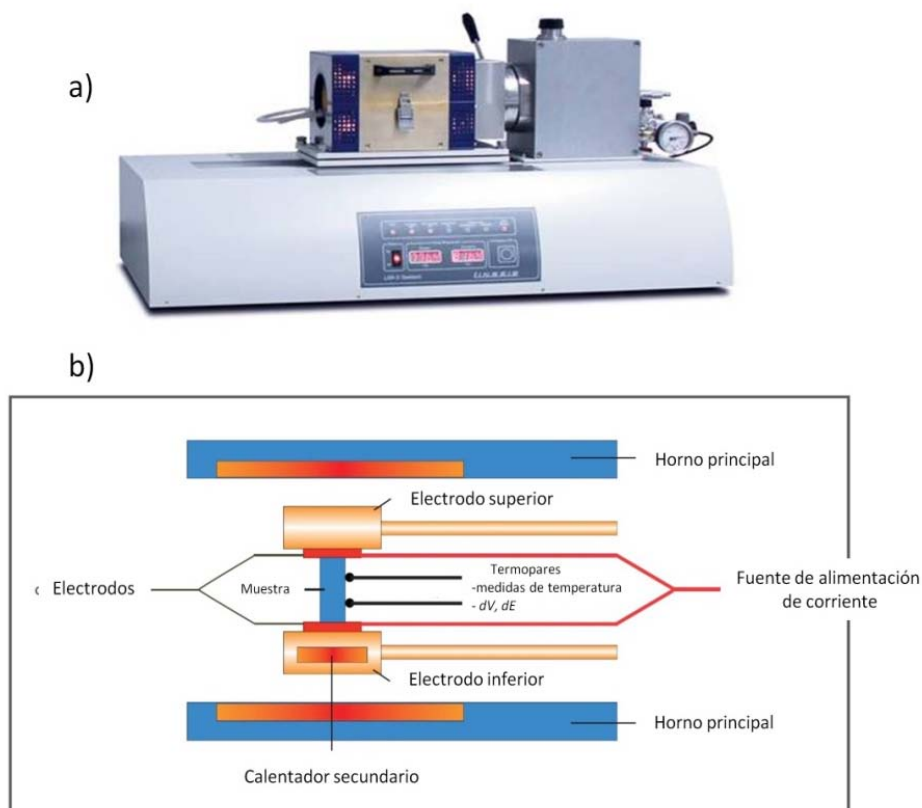


Figura 2.13. (a) Equipo comercial LSR-3 Linseis; (b) Diagrama esquemático del funcionamiento del equipo para medir coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica (Imagen modificada de la página oficial de Linseis).

El método de cuatro puntas dc se usa para medir la resistencia eléctrica. Aplicando una corriente constante (I) en los bordes de la muestra y midiendo el cambio en voltaje generado a lo largo de la muestra dV entre uno de los hilos y cada uno de los dos termopares. (Figura 14) Usando la resistencia eléctrica y el tamaño y forma de la muestra es posible obtener la resistividad eléctrica mediante la fórmula:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.3)$$

donde S es la sección (anchura de la muestra por el espesor) y l es la distancia entre los termopares

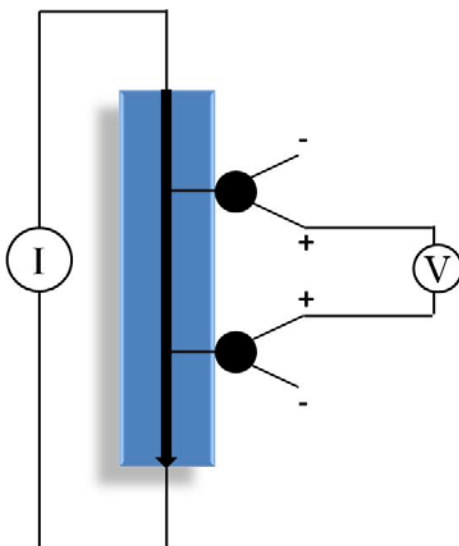


Figura 2.14. Esquema de la medida de la resistividad eléctrica por cuatro puntas.

Estas medidas fueron realizadas por Begoña Abad en el Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC.

Para comprobar los resultados obtenidos, se enviaron las mismas muestras al IPM perteneciente al Fraunhofer Institut de Freiburg, Alemania. Allí, fueron medidas utilizando un *ZTmeter* por el Dr. Alexander Jacquot.

2.2.8.2 Microsonda Seebeck

La microsonda Seebeck es un instrumento para medir el coeficiente Seebeck con resolución espacial. Los mapeos obtenidos del coeficiente Seebeck dan información de la homogeneidad o distribución de los componentes en un área determinada [44].

El funcionamiento consiste en posicionar una punta caliente sobre la superficie de la muestra. La sonda se conecta a un termopar (tipo T, Cu-CuNi) midiendo la temperatura T_1 , mientras que otro termopar idéntico se conecta a la superficie justo bajo la muestra midiendo la temperatura T_0 . Para ello la muestra debe estar en un buen contacto térmico y eléctrico con la sonda y con el disipador de calor que tiene justo debajo de ella. La punta de la sonda calienta la muestra cerca de la punta conduciendo a un gradiente de temperatura. (Figura 2.15.)

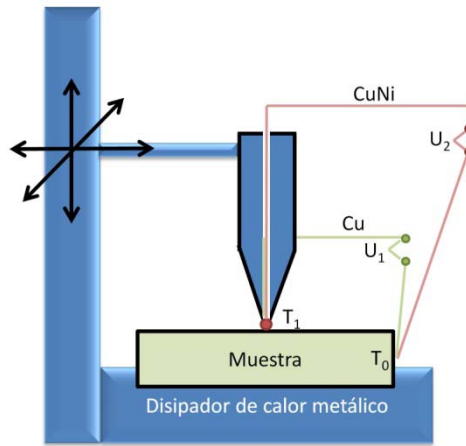


Figura 2.15. Esquema de la microsonda Seebeck. Figura adaptada de la referencia [44].

Combinando los hilos Cu-Cu y el CuNi-CuNi de los termopares se midieron los voltajes U_0 y U_1 en la ecuación del coeficiente Seebeck de acuerdo con la ecuación

$$U_0 = (S_{muestra} - S_{Cu}) \cdot (T_1 - T_0) \quad (2.4)$$

y

$$U_1 = (S_{muestra} - S_{CuNi}) \cdot (T_1 - T_0) \quad (2.5)$$

obteniéndose

$$S_{muestra} = \frac{U_0}{U_1 - U_0} (S_{Cu} - S_{CuNi}) + S_{Cu} \quad (2.6)$$

el cual es el coeficiente Seebeck de la muestra en la posición de la punta de la sonda. Montando esta sonda dentro de un sistema de microposicionamiento en tres dimensiones permite la determinación del coeficiente Seebeck de una muestra en áreas locales. Como resultado, una imagen de dos dimensiones del coeficiente Seebeck de la superficie de la muestra puede ser obtenida.

Para realizar estas medidas se utilizó un Seebeck Microprobe de la empresa PANCO, Physics Technology – Development and Consulting GmbH, situado en la empresa Siemens (München, Alemania) por el Doctor Philip Howell.

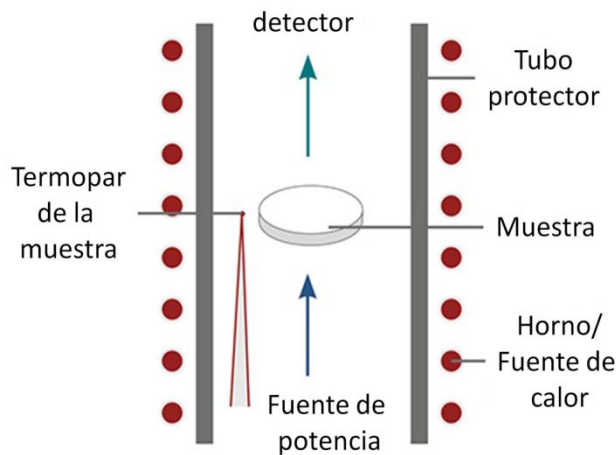
2.2.8.3 Medidas de conductividad Térmica

Las medidas de la conductividad térmica desde temperatura ambiente hasta 800 °C las llevó a cabo en el Institut Fraunhofer, en Freiburg, con un Microflash Netzsch LFA 457, el Doctor Alexandre Jacquot.

El láser flash es un método transitorio donde una de las caras del material es irradiada con un pulso (< 1 ms) de un haz láser y un detector infrarrojo registra el aumento de temperatura de la cara opuesta. La difusividad térmica es una medida de la velocidad a la cual un cuerpo puede cambiar de temperatura. Esta difusividad se obtiene de la gráfica del aumento de temperatura recogido por el detector en función del tiempo. La conductividad térmica se calcula mediante la fórmula

$$k = DC_p d \quad (2.7)$$

donde D es la difusividad térmica, C_p es la capacidad calorífica y d es la densidad. C_p puede ser calculado usando la densidad de masa y la aproximación de Dulong-Petit.



Técnica de láser flash

Figura 2.16. Principio de la técnica de laser flash (Imagen modificada de la página oficial de Netzsch) [45].

2.2.8.4 Medidas de efecto Hall

El efecto Hall permite la determinación del tipo, concentración y movilidad de los portadores de carga, complementando las medidas eléctricas obtenidas en el quipo comercial Linseis.

El efecto Hall se basa en la medida de un campo eléctrico, llamado campo Hall, generado en el interior de un conductor al circular una corriente eléctrica a través de la muestra posicionada en un campo magnético perpendicular al movimiento de estas cargas. Este campo Hall es perpendicular también a ambos [46].

Mediante las medidas del coeficiente Hall (R_H) y de la resistividad (ρ) es posible calcular la concentración de portadores (n) y movilidad de éstos (μ) utilizando las siguientes ecuaciones

$$n = \frac{r}{eR_H} \quad (2.8)$$

$$\mu = \frac{R_H}{r\rho} \quad (2.9)$$

donde r es el factor de dispersión de Hall y e es la carga del electrón.

Para determinar estas propiedades en un material semiconductor se usa la configuración de Van der Pauw como se ilustra en la Figura 2.17.

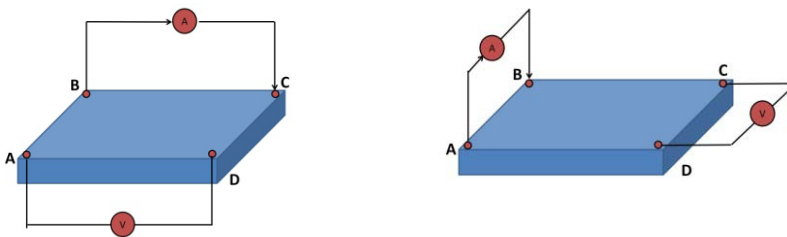


Figura 2.17. Configuración Van der Pauw para medir la caída de voltaje entre los contactos opuestos.

Estas medidas fueron realizadas en el *Fraunhofer Institut* en Freiburg, Alemania, por el Doctor Alexandre Jacquot.

Referencias

1. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in materials science, 2001. **46**(1): p. 1-184.
2. Baraton, M.I., *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*. 2003: American Scientific Publishers.
3. Yadav, T.P., R.M. Yadav, and D.P. Singh, *Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites*. Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2**(3): p. 22-48.
4. Koch, C.C. and J.D. Whittenberger, *Mechanical milling/alloying of intermetallics*. Intermetallics, 1996. **4**(5): p. 339-355.
5. Koch, C.C., *Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **244**(1): p. 39-48.
6. Zhang, D.L., *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*. Progress in materials science, 2004. **49**(3–4): p. 537-560.
7. Benjamin, J.S., *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943-2951.
8. Koch, C., y col., *Preparation of “amorphous”Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying*. Applied Physics Letters, 1983. **43**(11): p. 1017-1019.
9. Baláz, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Vol. XIII. 2008, Heidelberg: Springer-Verlag. 413 p.
10. Benjamin, J. and T. Volin, *The mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
11. Campbell, S.J. and W.A. Kaczmarek, *Mössbauer Effect Studies of Materials Prepared by Mechanochemical Methods*, in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, G. Long and F. Grandjean, Editors. 1996, Springer US. p. 273-330.
12. DeCastro, C.L. and B.S. Mitchell, *Nanoparticles from mechanical attrition*. Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles, 2002: p. 1-15.

13. Miki, M., T. Yamasaki, and Y. Ogino, *Mechanical alloying of Ti–Al powder mixtures under nitrogen atmosphere*. Materials Transactions, JIM, 1993. **34**(10): p. 952-959.
14. Calka, A. and J. Williams. *Synthesis of nitrides by mechanical alloying*. in *Materials Science Forum*. 1992: Trans Tech Publ.
15. Chen, Y. and J. Williams, *Formation of metal hydrides by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**(2): p. 181-184.
16. Yang, J., y col., *Synthesis of CoSb₃ skutterudite by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **375**(1–2): p. 229-232.
17. Liu, K., Z. Jiuxing, and X. Dong, *The exploration for synthesizing CoSb₃ powder by mechanical alloying*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **184**(1–3): p. 257-260.
18. Bao, S., y col., *Preparation and thermoelectric properties of La_xFeCo₃Sb₁₂ skutterudites by mechanical alloying and hot pressing*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **421**(1–2): p. 105-108.
19. Tokita, M. *Mechanism of spark plasma sintering*. in *Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials*. 1999: Japan.
20. Inoue, K., *Electric-discharge sintering*. 1966, Google Patents.
21. Anselmi-Tamburini, U., y col., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering A, 2005. **394**(1-2): p. 139-148.
22. Hulbert, D.M., y col., *The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 367-375.
23. Hulbert, D.M., y col., *A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2009. **60**(10): p. 835-838.
24. Munir, Z.A., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(3): p. 763-777.

25. Aalund, R., *Spark plasma sintering*. Ceramic industry, 2008. **158**: p. 24-26.
26. Zhang, J.X., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of CoSb₃ compounds by spark plasma sintering*. Materials Letters, 2004. **58**(14): p. 1981-1984.
27. Liu, W.-S., y col., *Thermoelectric property of fine-grained CoSb₃ skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(2): p. 566.
28. Mi, J.L., y col., *Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound CoSb₃*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(5): p. 054314.
29. McGraw-Hill and S.P. Parker, *Dictionary of Scientific and Technical Terms*. McGraw Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms. 2002: McGraw-Hill Education.
30. Suryanarayana, C. and M.G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*. Vol. 207. 1998: Cambridge Univ Press.
31. Snyder, R. and R. Jenkins, *Introduction to X-ray powder diffractometry*. 2012: Wiley-Interscience.
32. Raman, C.V., *A new radiation*. Indian Journal of physics, 1928. **2**: p. 387-398.
33. Ferraro, J.R., K. Nakamoto, and C.W. Brown, *Chapter 1 - Basic Theory*, in *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*, J.R.F.N.W. Brown, Editor. 2003, Academic Press: San Diego. p. 1-94.
34. Jawhari, T., *Micro-Raman spectroscopy of the solid state: applications to semiconductors and thin films*. Analisis, 2000. **28**(1): p. 15-21.
35. Watt, I.M., *The principles and practice of electron microscopy*. 1997: Cambridge University Press.
36. Dunlap, M. and J. Adaskaveg, *Introduction to the scanning electron microscope*. Theory, practice, & procedures. Facility for Advance Instrumentation. UC Davis, 1997. **52**.
37. Thomas, G., *The impact of electron microscopy on materials research*, in *Impact of Electron and Scanning Probe Microscopy on Materials Research*. 1999, Springer. p. 1-24.

38. Williams, D.B. and C.B. Carter, *The transmission electron microscope*. 1996: Springer.
39. Eaton, P. and P. West, *Atomic force microscopy*. 2010: Oxford Univ. Press.
40. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*. *Physical Review Letters*, 1986. **56**(9): p. 930.
41. Giessibl, F.J., *Advances in atomic force microscopy*. *Reviews of modern physics*, 2003. **75**(3): p. 949.
42. Bhushan, B. and J. Qi, *Phase contrast imaging of nanocomposites and molecularly thick lubricant films in magnetic media*. *Nanotechnology*, 2003. **14**(8): p. 886.
43. Zhang, L., y col., *Nanostructural conductivity and surface-potential study of low-field-emission carbon films with conductive scanning probe microscopy*. *Applied Physics Letters*, 1999. **75**(22): p. 3527-3529.
44. Platzek, D., y col. *Seebeck scanning microprobe for thermoelectric FGM*. in *Materials Science Forum*. 2005: Trans Tech Publ.
45. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/principle-of-the-lfa-method/>.
46. Hall, E.H., *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*. *American Journal of Mathematics*, 1879. **2**(3): p. 287-292.

Capítulo 3

OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITES DE CoSb_3

En este capítulo se describe la ruta empleada para optimizar las Escuteruditas, la teoría que se ha desarrollado para comprender mejor la termodinámica de la reacción, la caracterización tanto del polvo nanoestructurado como de las muestras ya sinterizadas por SPS y las diferentes variables que se han implementado para optimizar sus propiedades termoeléctricas. Por último, a partir de estos estudios, se establecen las bases para el dopado del material que se presenta en el capítulo 4.

3.1. Introducción

Uno de los objetivos más importantes de esta tesis es obtener Escuteruditas nanoestructuradas a través de una ruta sencilla, de bajo coste, y de fácil escalado, para que pueda ser potencialmente transferible a escala industrial.

Las rutas sintéticas comúnmente utilizadas para la obtención de Escuteruditas son las de estado sólido, las cuales requieren altas temperaturas, atmósfera inerte o vacío y largos procesos. Los mayores inconvenientes asociados a estas rutas son la volatilidad del antimonio, la aparición de reacciones incompletas y fases secundarias. Otras rutas alternativas estudiadas en la bibliografía son fusión-templado-recocido, “melt-spinning” (extrusión e hilado del fundido, con posterior enfriamiento rápido por colisión y rotación), microondas, técnicas de alta presión y temperatura o síntesis química [1-4]. La mayoría de estas rutas son complejas o de tiempos largos (llegando a una semana incluso), incluyendo trabajar bajo atmósfera inerte y un control de las fases secundarias para evitar oxidación y otras impurezas.

En esta tesis se eligió como técnica de fabricación la mecano-síntesis por ofrecer grandes ventajas sobre otras técnicas [5], como son: la obtención del antimoniuro de cobalto en un solo paso, tiempos más cortos de preparación, temperaturas más bajas y la posibilidad de obtener grandes cantidades de polvo nanoestructurado. A través de esta técnica es posible también obtener aleaciones, compuestos intermetálicos o nanocomposites *in-situ*, con un tamaño de grano menor a 100 nm [6-7].

La novedad en este trabajo fue realizar la molienda al aire y con óxidos como reactivos de partida. De este modo, por un lado se reducen costes de producción, requisito necesario por parte de los colaboradores industriales que participaron en el proyecto Europeo NEXTEC en el cual se enmarca esta tesis doctoral, y por otro lado, nos va a generar inclusiones *in-situ* de óxidos, las cuales, según trabajos previos en la literatura, deberían reducir la conductividad térmica del material [1, 8-9].

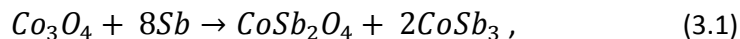
Además, la incorporación de óxidos como material de partida para la síntesis de las Escuteruditas abre un abanico de posibilidades para la modulación de las propiedades termoeléctricas en las Escuteruditas. Para poder establecer si un óxido va a entrar en la estructura y si el compuesto formado sería estable, se ha desarrollado un modelo termodinámico que nos ayuda a determinar de antemano si un óxido llegará a reducirse y si la fase Escuterudita se formaría o no.

3.2 Teoría termodinámica en la mecanosíntesis

Como se comentaba anteriormente, los productos de partida para el proceso de mecanosíntesis que vamos a utilizar durante este trabajo son metales: cobalto (Co), antimonio (Sb) y también óxidos como el Co_3O_4 . La mecanosíntesis o aleación mecánica de compuestos complejos ha sido descrita previamente cuando se realiza desde precursores elementales. Estas reacciones mecanoquímicas ofrecen la posibilidad de producir materiales nanoestructurados metaestables que en algunos casos no pueden ser obtenidas mediante otros procedimientos. De hecho, se pueden encontrar en la bibliografía numerosas publicaciones donde se ha obtenido triantimoniuro de cobalto sin dopar [6-7, 10-12] y dopado [13-16] mediante molienda altamente energética. En todos ellos se parte de los reactivos elementales de cobalto y antimonio en atmósfera inerte, por lo que la energía de formación del CoSb_3 en esas condiciones es $\Delta G_f^0 = -61.4 \text{ kJ/mol}$ a 25°C [17]. Sin embargo, es conocido que la mecanosíntesis es también capaz de producir reacciones redox de oxidación/reducción. Existen trabajos previos donde se han obtenido diferentes compuestos intermetálicos y aleaciones metálicas a partir de la reducción de los óxidos de partida, como aleaciones de Ti-Mg [18] a partir de TiO_2 , Fe-Al mediante reducción del Fe_2O_3 [19], o SrS mediante reducción del SrSO_4 por Mg [20], por citar algunos ejemplos.

Este último concepto es en el que nos vamos a basar en la presente tesis doctoral. Y por tanto, lo que se busca es la formación de CoSb_3 a partir

de la reducción de Co_3O_4 con antimonio. Por ejemplo, una reacción del tipo que se muestra en (3.1)



podría producirse desde el punto de vista termodinámico puesto que presenta una energía libre de Gibbs de formación $\Delta G_f^\circ = -355.1 \text{ kJ/mol}$, dada la gran estabilidad termodinámica del óxido ternario CoSb_2O_4 ($\Delta G_f^\circ = -1006.3 \text{ kJ/mol}$) en comparación con el óxido Co_3O_4 ($\Delta G_f^\circ = -774.0 \text{ kJ/mol}$).

Además, para determinar si un elemento podrá reducirse y entrar a formar parte de la Escuterudita, se ha calculado la energía libre de Gibbs por mol de oxígeno de todos los posibles candidatos. Si esta hipótesis es cierta, en principio todos los óxidos que presenten un $\Delta G_f^\circ/\text{mol}$ de oxígeno por debajo de -251.6 kJ/mol serán candidatos a reducirse y formar un óxido más estable tipo Sb_2O_3 o CoSb_2O_4 adicionalmente a la fase Escuterudita.

Todos los posibles óxidos se han extraído del diagrama de fases a 600°C realizado por Swaminathan y *col.*, que aparece en la Figura 3.1.

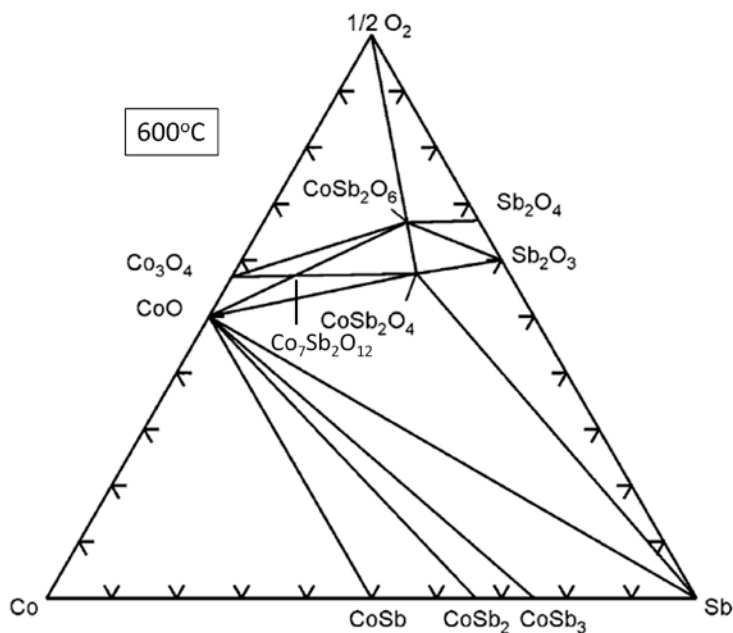


Figura 3.1. Sección isoterma del diagrama de fases para el sistema Co-Sb-O a 600°C [21].

Tabla 3.I. Energías libres de Gibbs de formación de los diferentes óxidos que pueden encontrarse en el sistema Co-Sb-O (ver diagrama de fases Figura 3.1), ordenados de menor a mayor energía de formación por mol de oxígeno. En la parte inferior de la tabla, se muestran los óxidos y sus energías libres de Gibbs de formación que se han estudiado para determinar si *a priori* si van a poder reducirse según la teoría previamente descrita. Los datos termodinámicos están obtenidos de las referencias [17, 21-22].

Óxido	ΔG_f° Fórmula (kJ/mol)	ΔG_f° por mol de oxígeno (kJ/mol)
Co ₃ O ₄	-774.0	-193.5
Sb ₂ O ₄	-795.9	-199.0
β -Sb ₂ O ₃ (Valentinita)	-626.3	-208.8
α -Sb ₂ O ₃ (Senarmonita)	-634.3	-211.4
CoO	-214.0	-214.0
CoSb ₂ O ₆	-1379.9	-230.0
Co ₇ Sb ₂ O ₁₂	-2834.5	-236.2
CoSb ₂ O ₄	-1006.3	-251.6
Óxidos para el estudio de introducción en la estructura		
NiO	-211.7	-211.7
CeO ₂	-1024.7	-512.4
Al ₂ O ₃	-1582.3	-527.4
La ₂ O ₃	-1705.8	-568.6
Yb ₂ O ₃	-1816.6	-605.5
Metales, aleaciones y otros compuestos para el estudio de introducción en la estructura		
Ni	0	--
Te	0	--
Co	0	--
SmCo ₅	-40.8	--
BaCO ₃	-1134.4	-378.13

El estudio sobre la viabilidad de esta hipótesis se dividió en tres partes: primeramente, se realizó la molienda del antimonio y el óxido de cobalto para comprobar la formación de la fase Escuterudita y estudiar qué

óxido se formaba. Posteriormente, se realizaron algunos experimentos con diferentes óxidos para comprobar cuáles podrían ser introducidos en la estructura y cuáles no. Para ello se tomaron como ejemplo óxidos con diferentes energías libres de Gibbs como el NiO , CeO_2 , Al_2O_3 o La_2O_3 . Finalmente, se realizaron experimentos con elementos metálicos y aleaciones. Como elementos metálicos, se estudió el telurio como dopante en posiciones del antimonio y el níquel en posiciones de cobalto, y como aleación el SmCo_5 .

Todas las moliendas para comprobar la teoría termodinámica se llevaron a cabo con las mismas condiciones de molienda: vasijas y bolas de carburo de wolframio (CW), con una relación bola: polvo de 30:1, 5 bolas de 20 mm de diámetro, a 14 horas y 300 revoluciones por minuto.

En la Figura 3.2 se recoge esquemáticamente los diferentes experimentos llevados a cabo para corroborar la teoría termodinámica.

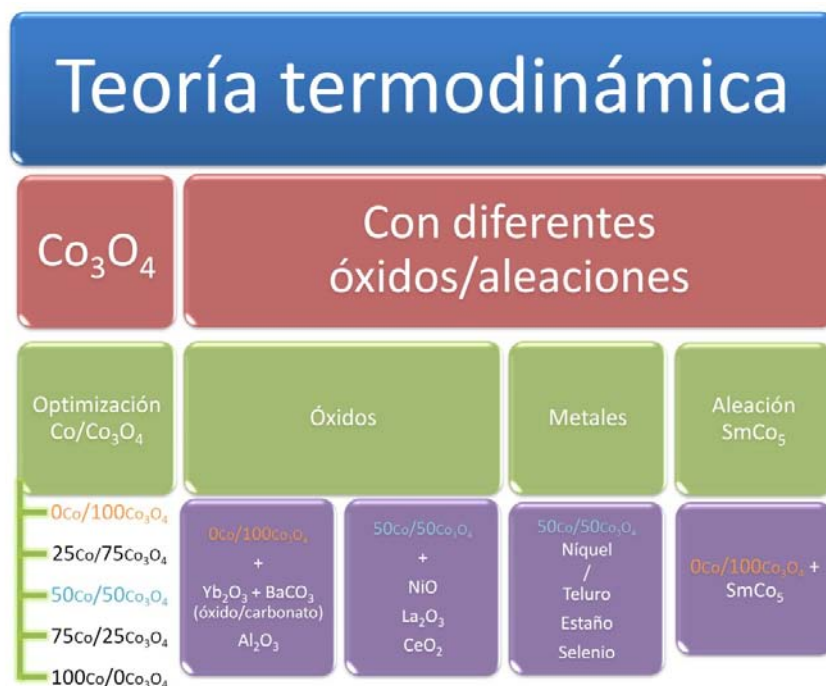


Figura 3.2. Representación esquemática de los diferentes experimentos realizados para comprobar la hipótesis de partida basada en la teoría termodinámica.

3.2.1 Molienda del antimonio con el óxido de cobalto

El progreso de la reducción mecanoquímica del óxido de cobalto por el antimonio para formar la fase Escuterudita en función del tiempo de molienda utilizando bolas de carburo de Wolframio se muestra en la Figura 3.3 (a). Para ello se han tomado la reflexión (0 1 2) del Sb frente a la (013) del CoSb_3 en función del tiempo de molienda. La intensidad del pico más intenso del antimonio metálico a 28.7° (JCPDS 35-732) decrece mientras que los picos de difracción correspondientes a la formación de la fase CoSb_3 (JCPDS 76-0740) comenzaron a observarse a las dos horas de molienda, creciendo en intensidad con el tiempo. Los picos bien definidos de la fase cristalina indican que la temperatura localizada dentro de los viales ayuda a la cristalización del CoSb_3 . A las 14 horas de molienda la fase principal es CoSb_3 con algo de Sb sin reaccionar y otros óxidos secundarios, como podrían ser Sb_2O_3 o CoSb_2O_4 . Si continúa la molienda se observa como la intensidad de la reflexión (0 1 3) del CoSb_3 decrece mientras el pico a 28.7° permanece con intensidad similar. Esto es debido a la descomposición del CoSb_3 a CoSb_2 , la cual se confirma en los difractogramas de rayos X en función del tiempo (Figura 3.3 (b)). Las reflexiones (012) y (210) de la fase secundaria CoSb_2 (JCPDS 78-2335) confirman la descomposición de la fase principal, mientras que el ensanchamiento de los picos a 15 horas de molienda sugiere una reducción del tamaño de grano a tiempos de molienda mayores.

Como puede observarse en las siguientes figuras, se produce un máximo de formación de la fase a 14 h de molienda. Este gráfico y los rayos X de la Figura 3.3 (b) demuestran que es posible obtener CoSb_3 a partir de una mezcla de Sb con Co_3O_4 .

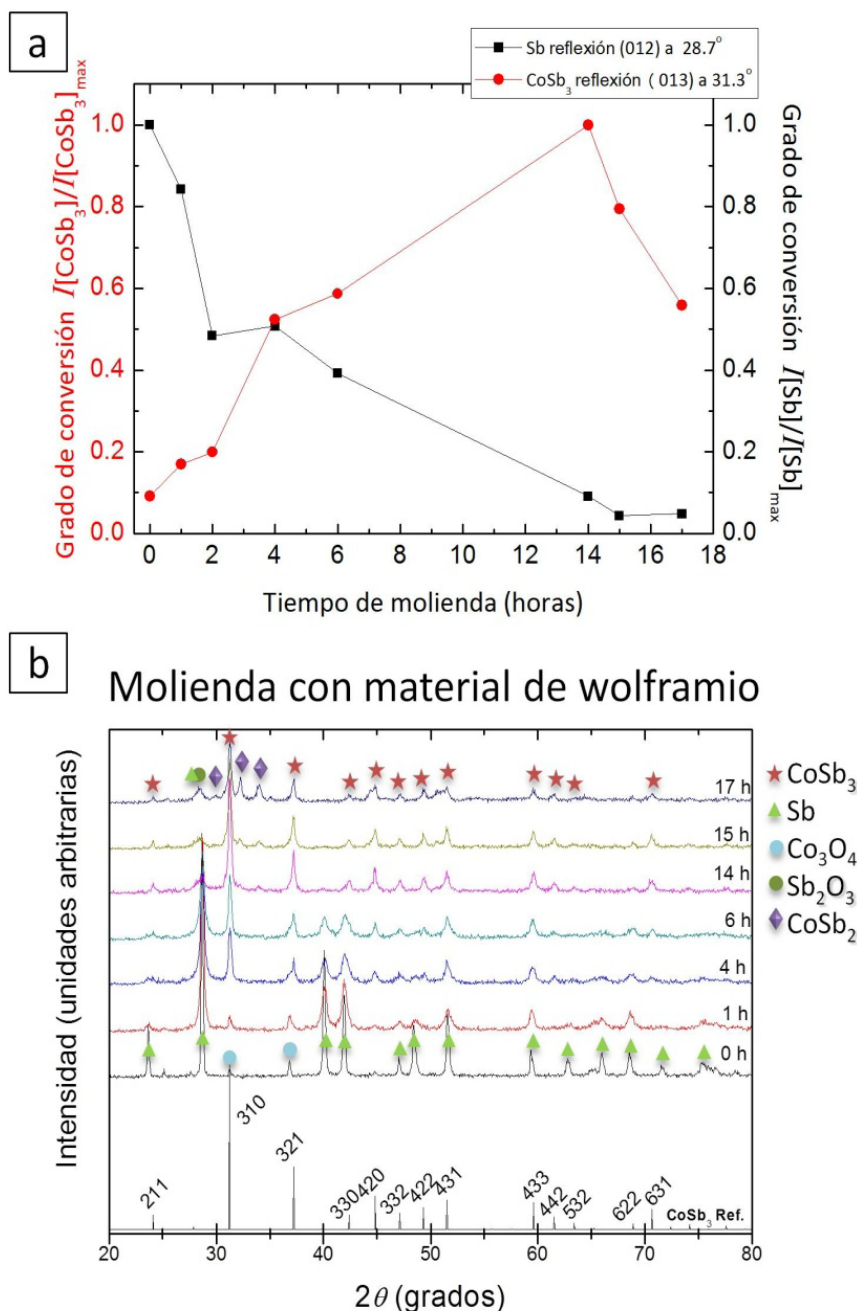


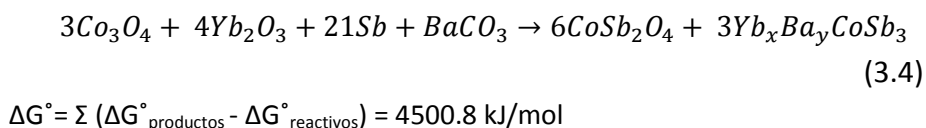
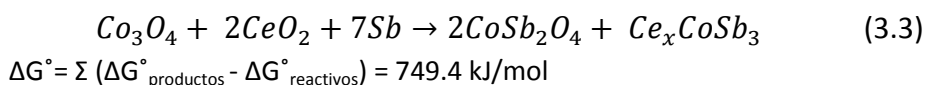
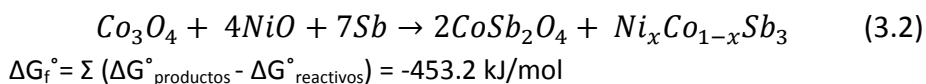
Figura 3.3. (a) Grado de conversión frente al tiempo de molienda para el antimonio y la fase CoSb₃, calculado normalizando las intensidades de los máximos de difracción; (b) Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de molienda en vasija y bolas de carburo de wolframio (CW).

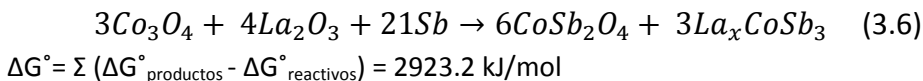
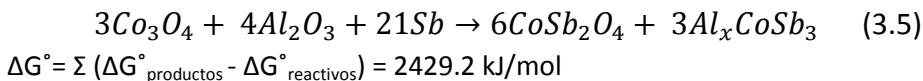
3.2.2. Molienda con diferentes óxidos

En el punto anterior se ha establecido cómo el Co₃O₄ se reduce para formar la fase Escuterudita. Sin embargo, para aumentar la figura de mérito de esta fase es necesario realizar el dopado de la estructura, en posiciones de cobalto o de antimonio, o la introducción de átomos electropositivos en los huecos de la estructura, según la fórmula vista previamente en el Capítulo 1 □₂Co₄Sb₁₂.

Siguiendo con la aproximación de obtener una ruta más sencilla y de menor coste, se planteó la posibilidad de introducir estos átomos en la estructura a través de óxidos. El óxido de níquel posee una energía libre de Gibbs de -211.7 kJ/mol, con lo que en un principio, podría reducirse dopando en las posiciones de cobalto según la fórmula Ni_xCo_{1-x}Sb₃. Como óxidos que al reducirse podrían introducir átomos electropositivos en la estructura, se eligieron el CeO₂, Yb₂O₃ y el La₂O₃, ya que según la literatura son, debido a su tamaño y su electronegatividad, los mejores átomos huésped para obtener las mejores propiedades termoelectricas en la fase Escuterudita [23-24]. Sin embargo, la alta energía libre de Gibbs de formación por mol de oxígeno que poseen no permitiría que entrasen en la estructura según la teoría termodinámica. Finalmente, para observar el efecto de las inclusiones de óxidos *ex-situ* se introdujo Al₂O₃ al final de una de las moliendas.

Se calcularon los datos termodinámicos para cada una de las reacciones con los dopantes que mejores resultados dan en la literatura:





Basándonos en estas posibles ecuaciones, en la que solo la Ecuación (3.2) da una energía de formación de Gibbs negativa, se plantearon diferentes moliendas para comprobar la teoría.

- En la primera tanda de moliendas se introdujo el cobalto como todo óxidos en la mezcla de reacción ($0Co/100Co_3O_4$), e Yb_2O_3 y $BaCO_3$ en proporciones 0.09 y 0.08 % en peso respectivamente. Igualmente se realizó una molienda introduciendo 0.05 % en peso de Al_2O_3 durante la última hora de molienda para comprobar si el efecto de estas partículas como inclusiones *ex-situ* tendría propiedades beneficiosas en las propiedades termoeléctricas del composite.
- Por otro lado, se realizaron otra tanda de moliendas introduciendo el cobalto de partida como 50 % en peso de cobalto metálico y 50 % en peso de óxido de cobalto ($50Co/50Co_3O_4$). Con esta base, se hicieron varias moliendas introduciendo 0.3 % en peso de NiO , 0.15 % en peso de La_2O_3 y 0.05 % en peso de CeO_2 . Estas concentraciones se eligieron según el límite de fracción de llenado [24] y valores bibliográficos donde se comprobaron ser las mejores concentraciones de dopaje y llenado de la Escuterudita [25-27].

En la Figura 3.4 (a) y (b) se muestran las cinco moliendas introduciendo los óxidos y sus comparaciones con las moliendas $0Co/100Co_3O_4$ y $50Co/50Co_3O_4$, a las 14 horas de molienda.

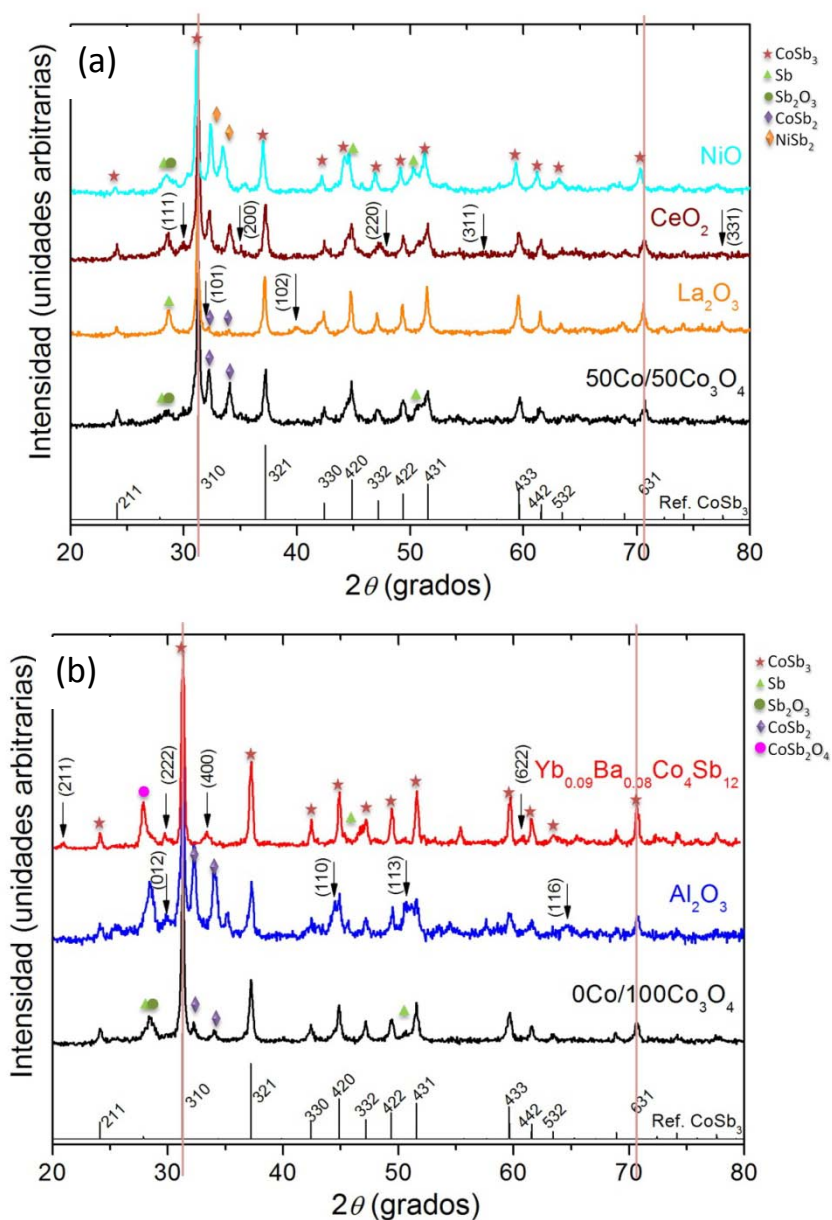


Figura 3.4. (a) Patrones de difracción de rayos X de las moliendas a 14 horas con reactivos iniciales 50 % en peso de cobalto metálico y 50 % en peso de Co_3O_4 y Sb junto con los óxidos 0.3 % en peso de NiO , 0.05 % en peso de CeO_2 y 0.15 % en peso de La_2O_3 , respectivamente; (b) Patrones de difracción de rayos X de las moliendas a 14 horas con reactivos iniciales 100 % Co_3O_4 y Sb metálico junto con los óxidos 0.09 % Yb_2O_3 (+0.08 % BaCO_3) y 0.05 % Al_2O_3 , respectivamente.

En todos ellos la fase mayoritaria es el CoSb_3 . Sin embargo, en algunos aparecen las fases propias de la descomposición del CoSb_3 : CoSb_2 y Sb metálico, indicando que el tiempo de molienda fue mayor que el necesario para formar la fase Escuterudita y ésta comenzó a descomponerse. Los picos de los óxidos introducidos para observar su reducción durante la molienda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-173), Yb_2O_3 (JCPDS 87-2374), CeO_2 (JCPDS 34-0394) y La_2O_3 (JCPDS 04-0856), se han indicado con una flecha junto con la reflexión de ese pico. Aunque tienen poca intensidad, se pueden observar después de la molienda lo que podría indicar que no han entrado en la estructura.

Para confirmar si estos iones han entrado a formar parte de la Escuterudita se han calculado los parámetros de red de la estructura para observar modificaciones (Tabla 3.II). Como se puede observar, el parámetro de red más modificado es el de la molienda con NiO, tal como confirma el difractograma de rayos X, donde se observa un pequeño desplazamiento a valores 2θ menores, aspecto que indicaría una alteración en los parámetros de red de la estructura hacia valores mayores, y por tanto, que el níquel está modificándola mediante dopado. Sin embargo, estos valores son aproximativos, ya que el valor de 2θ también se ve influenciado por los parámetros elegidos de paso de escaneo y el tiempo de acumulación. Por tanto, la forma más fiable de observar la influencia de estos óxidos en el composite consiste en determinar las propiedades termoeléctricas.

Tabla 3.II. Parámetros de red calculados para cada una de las moliendas con diferentes óxidos ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$).

Composiciones	2θ (grados)	Parámetros de red $a(\text{\AA})$
CoSb_3 teórico	31.283	9.0347
50Co/50Co₃O₄	31.3	9.0322
NiO	31.1	9.0888
CeO₂	31.3	9.0322
La₂O₃	31.2	9.0605
0Co/100Co₃O₄	31.3	9.0322
Yb_{0.09}Ba_{0.08}Co₄Sb₁₂	31.3	9.0322
Al₂O₃	31.3	9.0322

Los polvos de las diferentes moliendas fueron compactados a 600°C en el SPS, y se midieron sus propiedades termoeléctricas para observar el efecto de estos óxidos en el composite final.

Como se puede observar en la Figura 3.5 los valores tanto de coeficiente Seebeck como de resistividad eléctrica apenas se modifican en todas las muestras, a excepción de la molienda con NiO , la cual posee el mejor valor de factor de potencia con un valor de $7.4 \cdot 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, gracias a la baja resistividad que presenta.

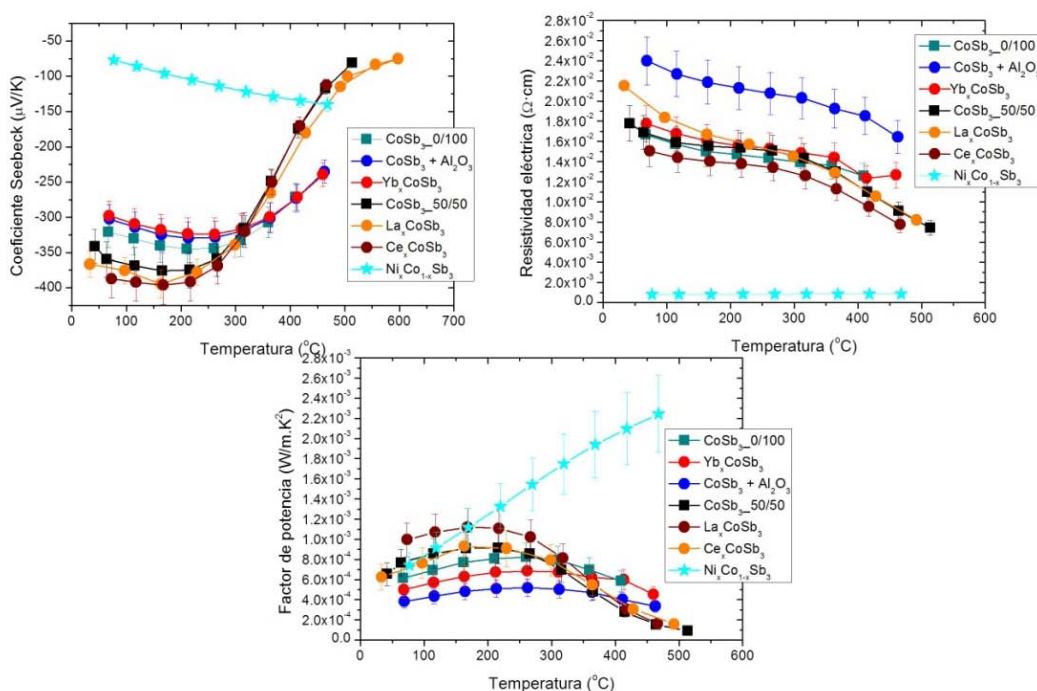


Figura 3.5. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras compactadas a 600°C $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ como referencias y las muestras introduciendo diferentes óxidos 0.3 % NiO , 0.05 % de CeO_2 , 0.15 % La_2O_3 , 0.09 % Yb_2O_3 (+0.08 % BaCO_3) y 0.05 % Al_2O_3 .

Por tanto, se ha confirmado cómo el empleo de óxidos con una energía libre de Gibbs por mol de oxígeno menor que el óxido Sb_2O_3 pueden introducirse en la red y dopar la fase Escuterudita, mientras que aquellos que presentan una energía de Gibbs por mol de oxígeno mayor no entran en la estructura.

3.2.3 Molienda con elementos metálicos y aleaciones

3.2.3.1 Molienda con diferentes concentraciones de cobalto metálico

Para el estudio de la influencia de las fases óxido en el futuro nanocomposite se realizó un lote de muestras con diferentes concentraciones en peso de óxido de cobalto frente a cobalto metálico (2 μm , Sigma-Aldrich) en la misma estequiometría 3:1 frente al antimonio metálico. La notación usada fue $\text{XCo}/(100-\text{X})\text{Co}_3\text{O}_4$ siendo X el porcentaje en peso relativo que se han añadido a la molienda.

Se eligieron, por tanto, las siguientes composiciones en porcentajes en peso: 0 % Co/100 % Co_3O_4 , 25 % Co/75 % Co_3O_4 , 50 % Co/50 % Co_3O_4 , 75 % Co/25 % Co_3O_4 y 100 % Co/0 % Co_3O_4 , en las mismas condiciones de molienda que se han comentado en el anterior apartado (14 horas, vasijas y bolas de CW, 300 rpm).

En la Tabla 3.III se hace una relación de la notación y de las cantidades estequiométricas en % en peso de cada elemento en la mezcla final de molienda.

Tabla 3.III. Relación entre la notación y de las cantidades estequiométricas en % en peso de los reactivos de partida.

Notación	% Co_3O_4	% Co	% Sb
0Co/100Co₃O₄	18.92	0	86.11
25Co/75Co₃O₄	14.19	3.50	86.11
50Co/50Co₃O₄	9.46	6.95	86.11
75Co/25Co₃O₄	4.73	10.42	86.11
100Co/0Co₃O₄	0	13.89	86.11

En la Figura 3.6 están representados los difractogramas de rayos X a las 14 horas de molienda para cada composición. Comparando todas las moliendas, el primer hecho a resaltar es la aparición de la fase secundaria

CoSb_2 , debido a la degradación del CoSb_3 , al aumentar la proporción de cobalto metálico con respecto al óxido. Por tanto, la introducción de óxidos en la molienda, aunque no afecta a la formación de la fase Escuterudita, sí que modifica la cinética de la reacción, siendo más lenta en las composiciones con mayor proporción de óxidos en la mezcla.

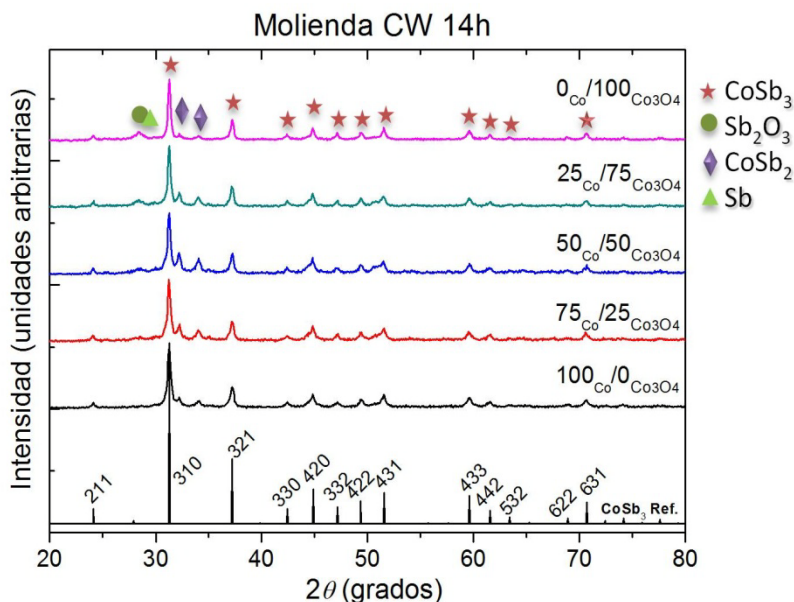


Figura 3.6. Comparación de los difractogramas de rayos X de las moliendas utilizando diferentes proporciones de Co_3O_4 de partida, a 14 horas, 300 rpm y material de molienda carburo de wolframio (CW).

Los óxidos ternarios predichos por la teoría termodinámica no se observan en los difractogramas de rayos X, probablemente por el solapamiento de los picos de difracción con los existentes del CoSb_3 . Por otro lado, no se puede descartar un estado amorfizado de los mismos tal y como ocurre en algunos óxidos obtenidos por molienda mecanoquímica.

Otra observación es el aumento de intensidad del pico de difracción localizado en aproximadamente 28.4° . Este pico de difracción que se puede asignar al máximo de difracción (1 2 1) del Sb_2O_3 , ofrece información relevante sobre las fases secundarias presentes en el polvo obtenido después de la molienda, ya que los picos de difracción de máxima intensidad del Sb (0 1 2) a 28.7° y de la fase CoSb_2O_4 (a 27.9°) se hayan muy próximos

también. Por tanto, el aumento de la intensidad puede correlacionarse con la presencia de dichas fases secundarias. La presencia de estas fases secundarias se evalúa mediante las intensidades del pico a 28.4° y del máximo de difracción (3 1 0) del CoSb_3 a 31.3° , mediante la ecuación $D = [I(28.4^\circ) / (I(28.4^\circ) + I(31.3^\circ))] \cdot 100$. En la Figura 3.7 se representa esta relación de intensidades como % fases secundarias presente en el polvo frente al % de óxido de cobalto introducido en peso con respecto a la mezcla final.

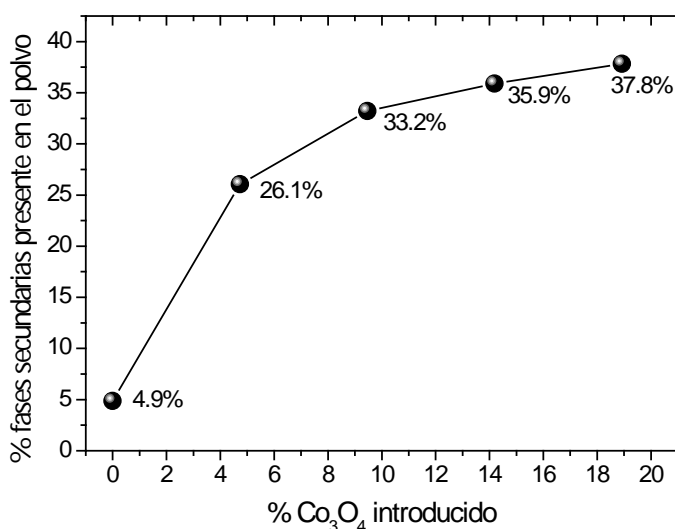


Figura 3.7. Representación del % de fases secundarias presente en el polvo, obtenido de la relación de intensidades entre los máximos de difracción de las fases secundarias a 28.4° y 31.3° del CoSb_3 frente al % de óxido de cobalto introducido en la mezcla de reacción.

Aunque es una aproximación cualitativa, es cierto que se ve claramente una tendencia asintótica hacia la saturación de % de fase secundaria presente en el polvo, como si el CoSb_3 llegara a un punto en el que no admite más óxido.

Sin embargo, mediante difracción de rayos X no es posible concluir qué óxidos están presentes en la mezcla multifásica del polvo final de la molienda.

3.2.3.1.1 Caracterización del polvo CoSb_3 obtenido por molienda de diferentes composiciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$

Mediante SEM, TEM y espectroscopia Raman se realizó un estudio más exhaustivo de las diferentes fases formadas durante la molienda y la repercusión de éstas en las propiedades termoeléctricas del material.

En la Figura 3.8 se recogen las imágenes de microscopía electrónica de barrido a diferentes órdenes de magnitud de las muestras $0_{\text{Co}}/100_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, $50_{\text{Co}}/50_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ y $100_{\text{Co}}/0_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, observándose los aglomerados de partículas del orden de micras. Estos aglomerados están compuestos por partículas submicrónicas con tamaños generalmente inferiores a 200 nm. No se advierten diferencias morfológicas ni en la densidad de aglomerados dependiendo de la concentración de óxidos de partida.

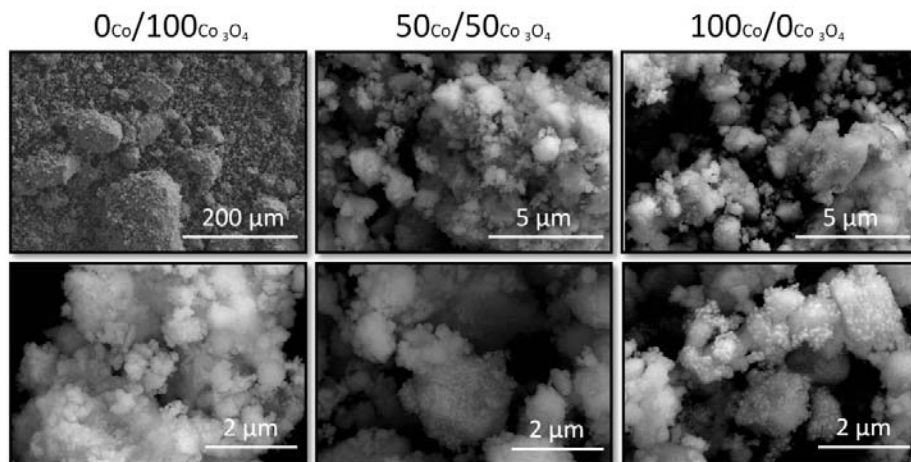


Figura 3.8. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones, donde se observan los aglomerados de los polvos sintetizados mediante molienda de alta energía.

Mediante microscopía electrónica de transmisión acoplado con un sistema EDS se analizaron en más detalle las partículas de CoSb_3 . En la Figura 3.9 (a) y (b) se muestran las partículas dispersas de composición $50_{\text{Co}}/50_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ y $100_{\text{Co}}/0_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ con una mayor magnificación (escala de 200 nm) donde se observa un menor tamaño de partícula para las muestras sintetizadas empleando una proporción de óxido de cobalto. En las imágenes (c) y (d) se puede observar la microestructura de las partículas que consisten en partículas nanoestructuradas con regiones cristalinas en el orden de <30 nm

. Para corroborar la composición estequiométrica se tomaron diferentes puntos de medida de análisis composicional de las partículas. En las Figuras 3.9 (e) y (f) de TEM se observan los diferentes puntos donde se han tomado las medidas y los correspondientes análisis composicionales estudiados mediante EDS están recogidos en la Tabla 3.IV (a) y 3. IV (b) para $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$, respectivamente.

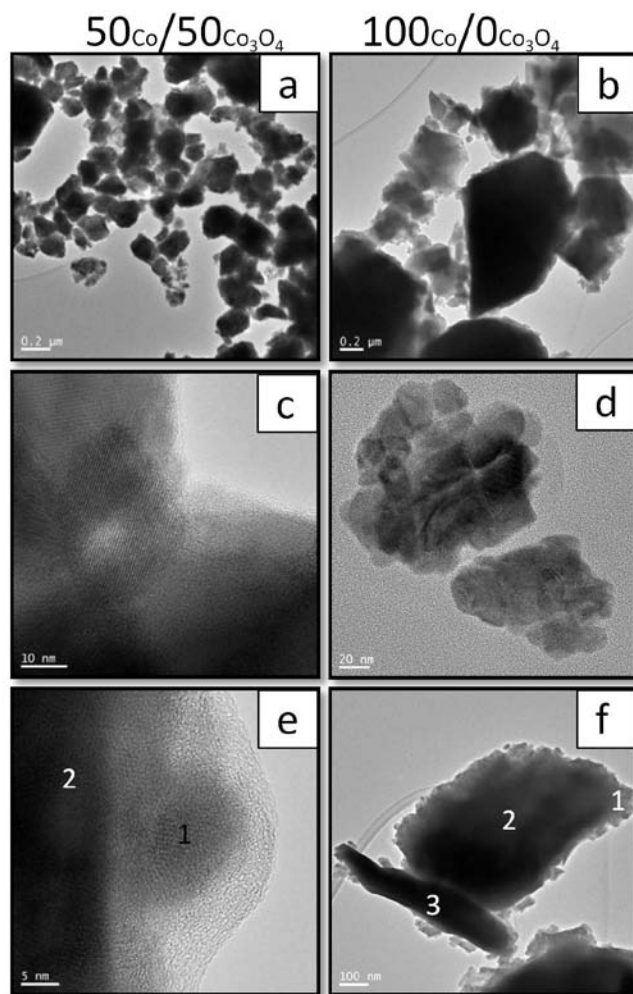


Figura 3.9. (a) y (b) Micrografías TEM del polvo del material Escuterudita $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ respectivamente; (c) y (d) Micrografías TEM de las partículas nanoestructuradas del CoSb_3 ; (e) y (f) Micrografías TEM donde se observan los diferentes puntos en los cuales se ha medido EDS en las partículas.

Tabla 3.IV. (a) Valores en % atómico del cobalto y antimonio tomados en dos puntos diferentes de una partícula $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ según los análisis EDS; (b) Valores en % atómico de cobalto y antimonio, tomado en tres puntos diferentes de una partícula de CoSb_3 de composición $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$.

Átomo % Figura 3.9 (e)	Co	Sb
CoSb₃_pt1	18.42	81.58
CoSb₃_pt2	20.39	79.71

Átomo % Figura 3.9 (f)	Co	Sb
CoSb₃_pt1	19.88	80.12
CoSb₃_pt2	20.41	79.59
CoSb₃_pt3	20.69	79.31

Tanto para la composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ como para la composición $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ se observa una homogeneidad en la distribución del cobalto y antimonio en los granos del material. En el análisis composicional de la partícula de la imagen TEM 3.9 (e) se obtiene una composición promedio de 19 % atómico de cobalto y 81 % atómico de antimonio, con un error de $\pm 12\%$, siendo la fórmula estequiométrica $\text{Co}_{0.76}\text{Sb}_{3.24}$. En el análisis composicional de la partícula de CoSb_3 de la Figura 3.9 (f) se analizó la proporción de cobalto y antimonio, siendo la composición promedio de 20 % atómico de cobalto y 80 % atómico de antimonio, con un error de $\pm 1\%$. En este caso queda patente la homogeneidad de composición dentro de la partícula. La fórmula final estequiométrica sería $\text{Co}_{0.8}\text{Sb}_{3.2}$. Esta composición sería la idónea para la posterior compactación del polvo de síntesis, ya que el antimonio posee una temperatura de sublimación de 630°C aproximadamente, y por tanto parte del antimonio se puede perder durante el procesado. Sin embargo, estos valores de EDS deben ser tomados más cualitativamente que cuantitativamente, ya que no se tiene en cuenta otras fases ternarias que puedan coexistir en la mezcla de polvos de síntesis.

La distribución de los óxidos se analizó mediante espectroscopia Raman. Para realizar el análisis fue necesario compactar previamente el polvo de síntesis mediante prensado uniaxial a temperatura ambiente, ya que la potencia del láser empleada (0.25 mW y tiempos de integración largos) degrada por calentamiento el polvo de síntesis de CoSb_3 . En la Figura 3.10 se pueden observar las imágenes Raman obtenidas a partir del barridos en el plano XY correspondientes a una región de $8 \times 8\text{ }\mu\text{m}^2$ con pasos de

100 nm. Cada color corresponde a los principales espectros Raman encontrados en el polvo de síntesis para las muestras $0_{\text{Co}}/100_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, $50_{\text{Co}}/50_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ y $100_{\text{Co}}/0_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ en el rango de desplazamiento Raman comprendido entre 50 y 1000 cm^{-1} .

De acuerdo con la literatura [28], y los cálculos *ab initio* realizados por Rotter y col. [29], la estructura correspondiente al material CoSb_3 posee ocho modos de Raman $2A_{g2}+2E_g+4F_g$ en el rango de desplazamiento Raman entre 70 y 200 cm^{-1} , que están relacionados con las vibraciones de los anillos de antimonio. La fase mayoritaria y por tanto principal, señalada en color rojo, presenta seis de estos ocho modos Raman, y por tanto se puede considerar como la fase pura de CoSb_3 . El espectro representado en color amarillo coincide en su banda más intensa localizada en un desplazamiento Raman de 148 cm^{-1} con el modo de vibración A_{1g} del antimonio metálico [30]. El espectro con el modo Raman característico del $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ senarmonita localizado para un desplazamiento Raman 256 cm^{-1} , se representa en color verde [31], el espectro con los modos Raman característicos del Co_3O_4 se representa en color azul [32] y el espectro con el modo Raman 666 cm^{-1} del CoSb_2O_4 en color magenta. Este último material se ha asignado por comparación con el compuesto isomorfo Schafarzikita FeSb_2O_4 [33], debido a que no se ha encontrado información de espectros Raman específica para dicho compuesto. Los modos Raman de 667 y 295 cm^{-1} más intensos están relacionadas con el alargamiento de los enlaces Sb-O-Sb, mientras que los modos Raman de 160 y 220 cm^{-1} se relacionan con los enlaces Sb-O-X (siendo X un metal).

En la Tabla 3.V se recoge el análisis de los diferentes modos Raman, donde se establece la asignación y comparación de los modos vibracionales encontrados para los óxidos con los modos Raman teóricos. Los valores experimentales recogen los diferentes desplazamientos de los modos Raman dependiendo de la composición. No se observan grandes diferencias entre los mismos, si bien los desplazamientos hacia el azul Raman de $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ en la composición $50_{\text{Co}}/50_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ son particularmente notables y representan una mayor constante de enlace en esta composición. En los espectros correspondientes a los óxidos se puede encontrar mezcla de de

modos Raman característico a dichos óxidos junto con modos Raman correspondientes a la composición CoSb_3 .

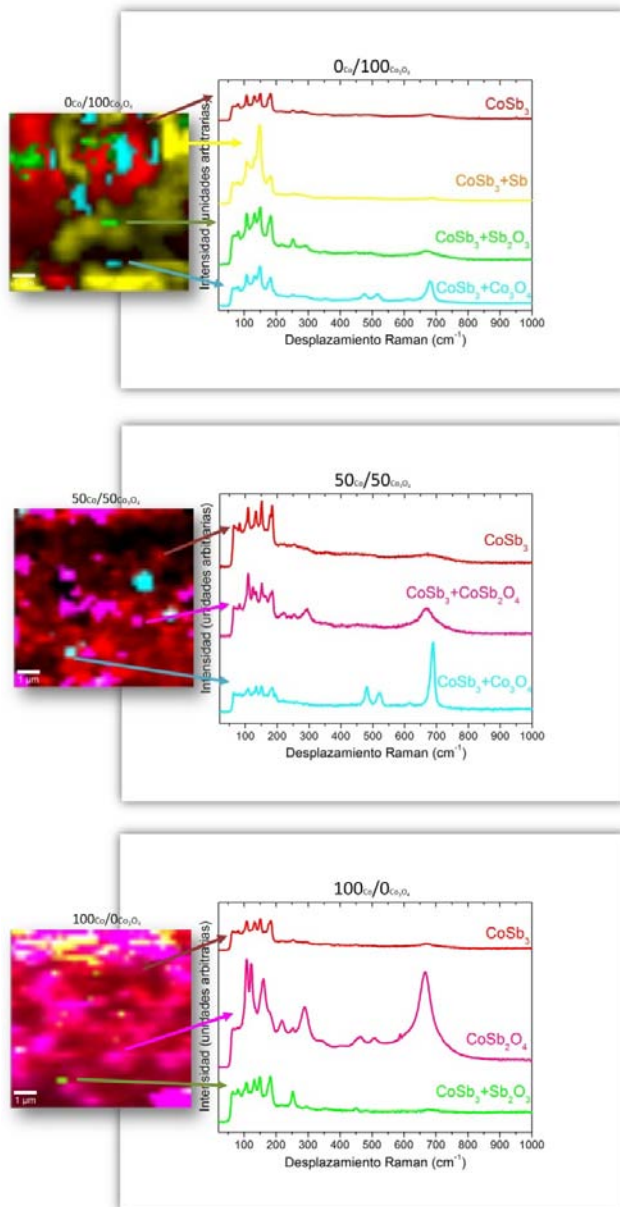


Figura 3.10. Imágenes Raman de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ del polvo de síntesis compactado de las muestras $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ junto con los principales espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación.

Tabla 3.V. Modos Raman de los diferentes compuestos encontrados en el polvo de síntesis: Sb [30], CoSb_2O_4 , Sb_2O_3 [31], y Co_3O_4 [32] y su comparación con los modos Raman teóricos. La notación se ha sustituido por X/Y, siendo X la introducción de cobalto metálico e Y óxido de cobalto ($\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$), donde Exp., Teó. se refieren a experimental y teórico, respectivamente.

Desplazamiento Raman (cm^{-1})										
CoSb_2O_4			$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ senarmonita			Co_3O_4			Sb	
Teó. FeSb_2O_4	Exp.		Teó.	Exp.		Teó.	Exp.		Teó.	Exp.
	50/ 50	100 /0		0/ 100	100/ 0		0/ 100	50/ 50		0/ 100
668 (A_{1g})	109	108	82 (B_2)			194. 4 (F_{2g})		195	110 (E_g)	109
526 (B_{1g})	124	122	118 (E)			482. 4 (E_g)	477	482	149. 8 (A_{1g})	149
465 (A_{1g})	163	160	189 (B_2)			521. 6 (F_{2g})	516	523		
295 (A_{1g})	219	218	254 (A_1)	253	252	618. 4 (F_{2g})	614	618		
249 (B_{2g})		254	355 (E)			691. 0 (A_{1g})	680	689		
219 (B_{1g})	295	288	355 (E)	353						
159 (A_{1g})		462	373 (B_2)							
119 (B_{2g})		509	450 (A_1)	449	451					
107 (B_{1g})	667	666	712 (B_2)							

Se realizó un análisis más exhaustivo de la fase CoSb_3 de las muestras para observar si las diferentes concentraciones de óxido afectan a un desplazamiento de los modos Raman. Las asignaciones se realizaron comparando los valores experimentales con los valores teóricos según Nolas y col. [28, 34]. En general hay concordancia entre los valores teóricos y los

modos Raman experimentales, a excepción del modo Raman localizado a aproximadamente 108 cm^{-1} , que se ha asignado al modo de vibración F_g a 97 cm^{-1} , el más cercano, dado que este desplazamiento Raman a 110 cm^{-1} se ha observado igualmente en un monocristal de CoSb_3 [28]. Con respecto a la asignación de los modos Raman A_g a 150 cm^{-1} , F_g 157 cm^{-1} , A_g a 179 cm^{-1} y E_g 182 cm^{-1} , se procedió a obtener espectros Raman con variación del ángulo de la luz láser polarizada, ya que la intensidad de los modos Raman es muy dependiente de la orientación cristalográfica y puede permitir la asignación de los mismos junto con los cálculos teóricos [28]. Dependiendo de la polarización, se modificarían los modos de vibración en el plano, mientras que los modos de “stretching” o estiramiento, fuera del plano, no deberían modificarse (Figura 3.11).

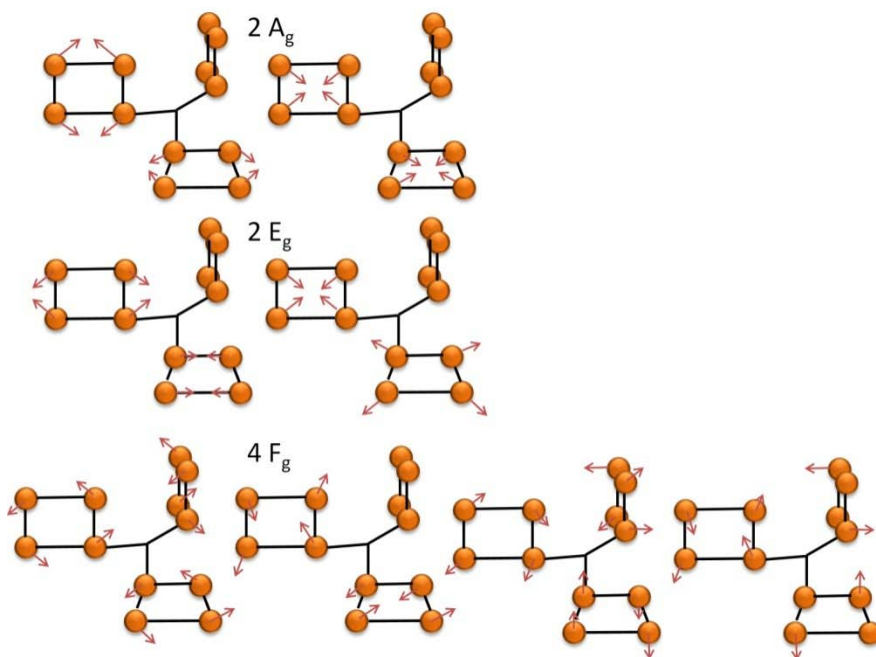


Figura 3.11. Los 8 modos activos Raman para las Escuteruditas $2A_g + 2E_g + 4F_g$. Las esferas naranjas representan los átomos de antimonio dentro del anillo rectangular y las flechas las diferentes direcciones de las vibraciones atómicas.

Se realizó este experimento, con orientación de la polarizando de la luz láser y el analizador entre 0° a 90° , con pasos de 30° . Mientras que los modos Raman a aproximadamente 81 , 108 , 150 y 177 cm^{-1} prácticamente

no se modificaban, los modos Raman a 135 y 182 cm^{-1} modificaban su intensidad, asignándose así a modos de vibración E_g (Figura 3.12).

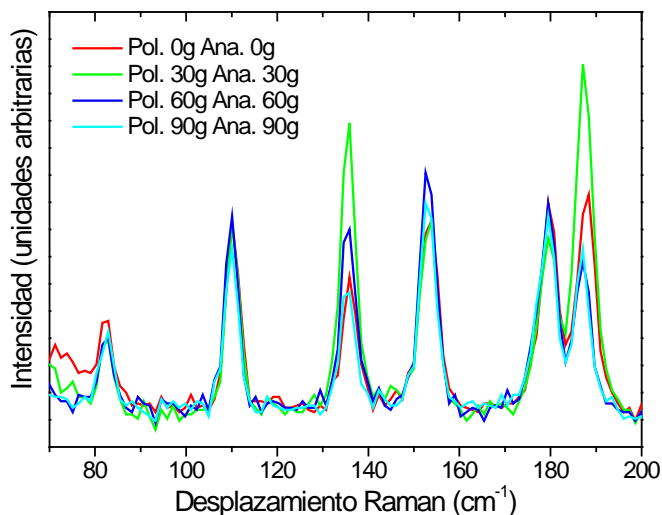


Figura 3.12. Espectros Raman polarizado de la muestra 50Co/50Co₃O₄ entre el rango de desplazamientos Raman entre 70 y 200 cm^{-1} .

En la Figura 3.13 se puede observar comparativamente en el rango entre 50 y 210 cm^{-1} de la fase CoSb₃ para las muestras 0Co/100Co₃O₄, 50Co/50Co₃O₄ y 100Co/0Co₃O₄ y la asignación de los modos de vibración para cada pico. Las intensidades relativas pueden darnos información sobre la orientación cristalina, presentando diferencias entre la muestra donde el cobalto se introdujo totalmente como metal y aquellas donde se introdujo parte como óxido de cobalto. Para obtener los valores de los desplazamientos Raman se analizaron los espectros mediante integración de multipicos. Los desplazamientos Raman presentes en los espectros y su comparación con los valores teóricos se muestran en la Tabla 3.VI.

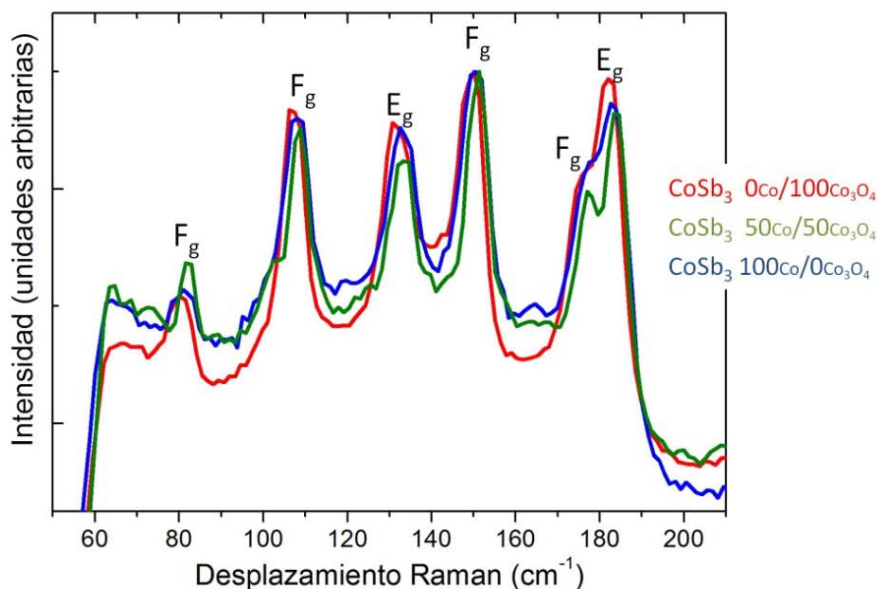


Figura 3.13. Espectros Raman de la fase CoSb_3 para las muestras $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ and $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ entre el rango de 50 y 210 cm^{-1} , junto con la asignación de los modos de vibración..

Tabla 3.VI. Asignación de los modos Raman para las muestras $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ y los valores teóricos para el CoSb_3 sin dopar documentado por Nolas y col. [28, 34].

Muestra 0Co $/100\text{Co}_3\text{O}_4$	Muestra 50Co $/50\text{Co}_3\text{O}_4$	Muestra 100Co $/0\text{Co}_3\text{O}_4$	Valores teóricos CoSb_3
80.1	82.0	80.8	83 (F_g)
107.2	108.5	107.9	97 (F_g)
132.0	133.1	133.0	139 (E_g)
--	--	--	150 (A_g)
149.1	150.9	150.0	157 (F_g)
175.2	177.3	177.8	178 (F_g)
--	--	--	179 (A_g)
182.7	184.2	184.2	182 (E_g)

Se observa en la tabla 3.VI la existencia de desplazamientos Raman, hacia el azul (mayor energía) en el caso de la composición $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ y hacia el rojo (menor energía) para la composición la $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$. Este desplazamiento Raman hacia el azul cuando se introduce mayor proporción

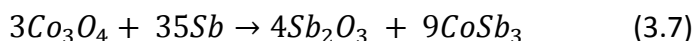
de cobalto metálico indica un aumento de la constante de fuerza del enlace y por tanto una disminución en el espaciado reticular.

Al introducir elementos en la estructura, como pueden ser el telurio o el níquel, los espectros Raman deberían desplazarse hacia el rojo con el correspondiente aumento en el espaciado. Los espectros Raman del CoSb_3 también permiten ver diferencias de cristalinidad, defectos estructurales o dislocaciones entre los nanogranos, en relación con las intensidades, semianchura y simetría de los modos Raman. Según el análisis por espectroscopia Raman, se observaría una reacción incompleta al introducir todo el cobalto en forma de óxido, observándose principalmente Sb , Co_3O_4 , Sb_2O_3 y CoSb_3 , mientras que al aumentar la proporción de cobalto metálico, se iría transformando hasta obtener principalmente CoSb_3 y el óxido ternario CoSb_2O_4 .

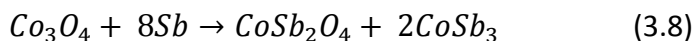
La hipótesis más probable es que al introducir los reactivos óxidos en la molienda, el óxido de cobalto se vaya reduciendo al óxido CoO , oxidando al antimonio a su óxido más estable Sb_2O_3 . Este cobalto ya reducido podría reaccionar fácilmente gracias a la energía proporcionada en la molienda con el antimonio metálico remanente. Mientras que ocurre esta reacción, los productos principales serían Sb_2O_3 y CoSb_3 . Sin embargo, cuando se va formando el Sb_2O_3 , éste reacciona con el óxido de cobalto formando CoSb_2O_4 , dado que es más estable termodinámicamente. Finalmente, se observa que cuando todo el cobalto introducido es metálico, la proporción de CoSb_2O_4 incrementa, obteniendo mayoritariamente la fase CoSb_3 y CoSb_2O_4 .

Se calcularon estas posibles reacciones dependiendo de los reactivos de partida, obteniéndose las siguientes ecuaciones

- Introducción del cobalto como óxido $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$

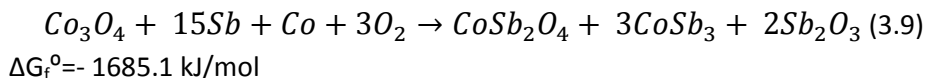


$$\Delta G_f^0 = -767.8 \text{ kJ/mol}$$

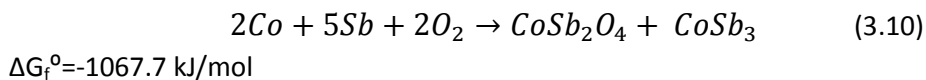


$$\Delta G_f^0 = -355.1 \text{ kJ/mol}$$

- Introducción del cobalto como 50Co/50Co₃O₄



- Introducción del cobalto como todo metales 100Co/0Co₃O₄

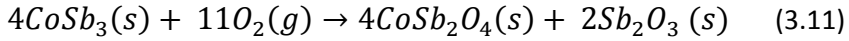


Como se puede observar, al introducir todo el cobalto como óxido es mucho más estable termodinámicamente la obtención de Sb₂O₃ senarmonita y la fase CoSb₃ que el óxido ternario CoSb₂O₄. Sin embargo, al comenzar a introducir el cobalto metálico, la energía libre de Gibbs de formación aumenta en comparación con la primera reacción, siendo más estable la formación del óxido ternario CoSb₂O₄ y la fase Escuterudita.

Finalmente, para completar el estudio de síntesis mecanoquímica y la influencia de una atmósfera oxidante se realizó un análisis termogravimétrico de la composición 0Co/100Co₃O₄.

En la Figura 3.14 se puede observar el análisis termogravimétrico del polvo de síntesis de fase Escuterudita con óxidos. En estudios anteriores, fue observado un comportamiento similar por Leszczynski *y col.*, al realizar este análisis en atmósfera de aire y estudiar la oxidación de la fase Escuterudita. El proceso de oxidación comenzaba en torno a los 350 °C, observándose en el ATD tres picos exotérmicos comenzando sobre 580, 655 y 730 °C, correspondientes a la formación de diferentes óxidos ternarios [35].

En el material en estudio se observa una tendencia similar, pero a temperaturas menores, probablemente debido a la presencia desde un principio de los óxidos en la mezcla. La primera ganancia de peso a partir de 297°C de aproximadamente 1.9 % en peso, se relaciona con la reacción del antimonio remanente en la mezcla con el oxígeno para formar diferentes óxidos de antimonio. A partir de 415 °C la ganancia de peso es mucho mayor, considerándose la formación del óxido ternario CoSb₂O₄ según la reacción



Mientras que a temperaturas superiores las reacciones que predominan son la formación del óxido ternario CoSb_2O_6 según la reacción

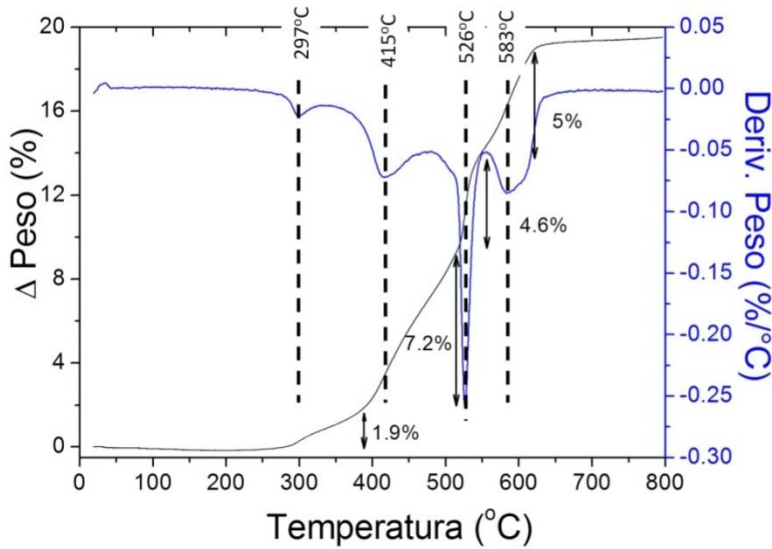
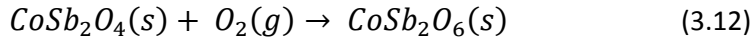


Figura 3.14. Análisis termogravimétrico del polvo nanoestructurado con composición 0Co/100Co₃O₄.

Estas fases fueron confirmadas por difracción de rayos X (Figura 3.15), donde se observan los picos de difracción de CoSb_2O_4 (JCPDS 01-080-8425) y CoSb_2O_6 (JCPDS 00-018-0403) después de realizar un tratamiento térmico en atmósfera con aire al polvo de síntesis obtenido mediante molienda de alta energía.

Las fases predominantes al realizar un tratamiento con atmósfera oxidante son los óxidos ternarios y óxidos de antimonio, desapareciendo casi totalmente la fase Escuterudita. Para futuros dispositivos, será fundamental evitar esta oxidación del CoSb_3 mediante diferentes métodos como encapsulación o recubrimientos protectores [23].

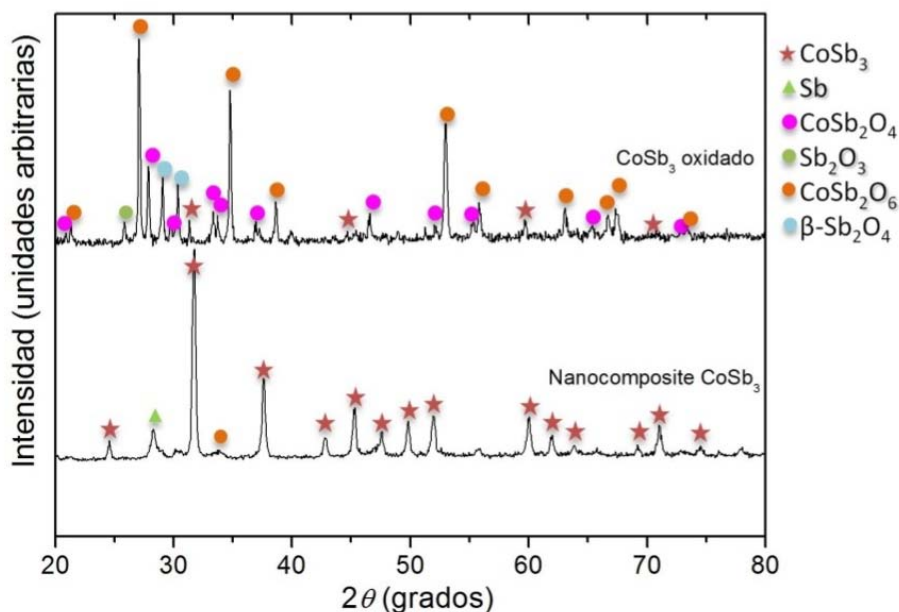


Figura 3.15. Difractogramas de rayos X del polvo después del tratamiento térmico a 600 °C en atmósfera oxidante.

3.2.3.2 Molienda con telurio metálico

Según la teoría termodinámica previamente descrita, cualquier elemento con una energía libre de Gibbs menor que la del óxido ternario CoSb_2O_4 podría entrar en la estructura, con lo que es lógico suponer que los metales deberían dopar o llenar la estructura. Sin embargo, al realizarse la molienda en atmósfera oxidante hay que tener en cuenta también los óxidos estables de esos metales se introducen en la ecuación.

El óxido más estable para el telurio es el TeO_2 con una energía libre de Gibbs de -270.30 kJ/mol, mucho menor que la del óxido CoSb_2O_4 , por lo tanto será más estable la formación de este óxido ternario y la fase Escuterudita dopada con telurio, que la formación del óxido de telurio.

Para el dopado en posiciones de antimonio se realizaron diversas moliendas con telurio, estaño y selenio, todos ellos introducidos como metales (Telurio Alfa Aesar -325 mesh, 99.99 %; Selenio Aldrich chemistry - 100 mesh, 99.99 %; Estaño Sigma-Aldrich <150 μm , 99.5 %). Las condiciones

de molienda fueron como anteriormente con material CW, 5 bolas de 20 mm de diámetro con una relación bola:polvo 30:1 y 300 rpm. Se realizó un seguimiento de la formación de la fase Escuterudita con respecto al tiempo mediante DRX, parando la molienda en los tiempos donde ya toda la fase se había formado y comenzaba a aparecer la fase secundaria de descomposición CoSb_2 . Para el caso de dopado sólo con telurio este tiempo fue de 16 horas, con telurio y estaño 15 horas y con telurio y selenio 13 horas y media, evidenciando la influencia del dopado en la síntesis del material.

En la Figura 3.16 están representados los difractogramas DRX del polvo nanoestructurado de la Escuterudita dopada $\text{CoSb}_{3-x-y}\text{Te}_x\text{M}_y$ ($\text{M}=\text{Se}$, Sn). Se observa un pequeño desplazamiento de los picos con respecto a la composición de referencia debido al dopado, y la presencia de restos de antimonio sin reaccionar y óxido de antimonio.

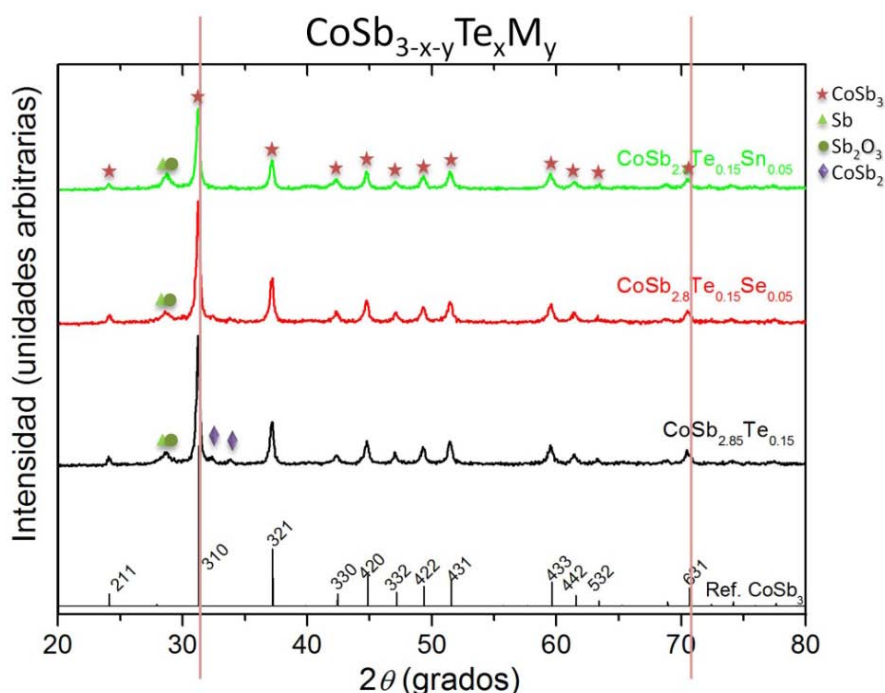
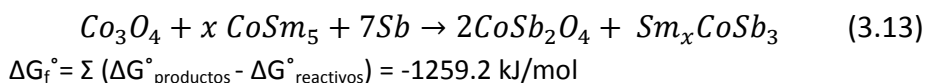


Figura 3.16. Difractogramas de rayos X de las moliendas a 16 horas, 15 horas y 13 horas y media de los compuestos $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$ y $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}$, respectivamente.

3.2.3.3 Molienda introduciendo la aleación SmCo₅

Finalmente, se realizaron pruebas para comprobar si una aleación, como es el compuesto SmCo₅, podría entrar termodinámicamente en la estructura de la fase Escuterudita, o por el contrario, se formarían otras fases al realizarse la molienda con óxidos y en atmósfera oxidante.

El SmCo₅ posee una energía libre de formación de - 40.8 kJ/mol [36], por lo que la reacción debería ser



Sin embargo, la energía libre de formación del óxido de samario Sm₂O₃ es = - 1737.38 kJ/mol [17], con lo que hay una alta probabilidad de que se forme este óxido en la mezcla final de la molienda.

La molienda se llevó a cabo con las mismas condiciones que anteriormente, introduciendo el 50 % en peso de cobalto a partir de la aleación SmCo₅, y un 50 % en peso de óxido de cobalto. Sin embargo, para transformarse los reactivos iniciales en la fase Escuterudita se necesitó el doble de tiempo que en las moliendas anteriores. En la Figura 3.17 se observa la evolución de la molienda a las 14 horas y a las 28 horas, cuando se ha transformado todo el antimonio en CoSb₃.

La primera observación es el cambio de cinética en la reacción que tiene lugar dentro de las vasijas, siendo el doble el tiempo necesario para que tenga lugar la conversión total a fase Escuterudita. Esto puede ser debido a que parte de la energía esta vez se utiliza tanto para reducir el óxido de cobalto como en romper la aleación para posteriormente reaccionar el cobalto metálico y el samario.

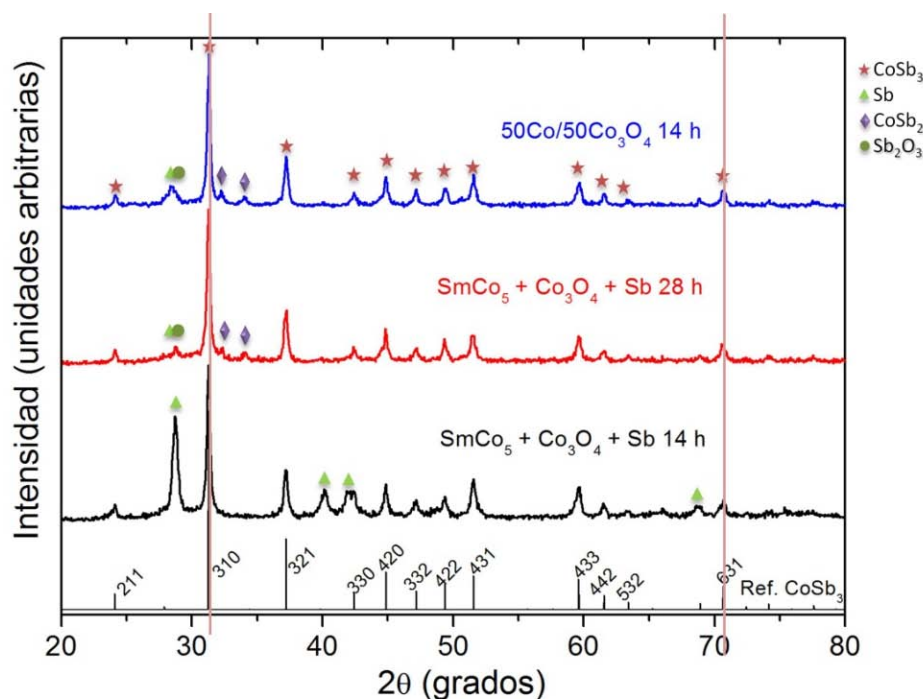


Figura 3.17. Evolución de la molienda a las 14 (línea negra) y a las 28 horas (línea roja) introduciendo en la mezcla de reacción la aleación SmCo_5 , junto con 50 % Co_3O_4 y antimonio, y la comparación con la muestra similar con reactivos iniciales 50Co/50Co₃O₄ (línea azul).

Mediante DRX no se puede determinar con exactitud la incorporación de los cationes samario en los huecos de la estructura, dada la ausencia de desplazamiento del pico principal de difracción de la fase Escuterudita. Tampoco se detectaron compuestos basados en óxidos secundarios de samario. Para una caracterización más exhaustiva, se realizó la compactación del polvo mediante SPS a 500 y 600 °C, y se midieron las composiciones sinterizadas mediante EDS, espectroscopía Raman y propiedades termoeléctricas (coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica).

Tras el análisis de las muestras por EDS se observó la presencia de hierro en una pequeña cantidad (Tabla 3.VII). La incorporación de hierro puede modificar las propiedades termoeléctricas al ser un dopante tipo-p, mientras que la composición estudiada es de tipo-n. Para encontrar el origen

de esta contaminación se analizó la aleación de partida (discos de SmCo_5 $10 \times 6 \text{ mm}^2$, Aldrich), donde en las especificaciones sólo se indicaba que la composición de la aleación era cobalto y samario en una proporción 62.75 % y 37.25 % en peso respectivamente. Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 3.VIII, se encontraron componentes como hierro, cobre o circonio. La proporción en hierro es muy alta en el compuesto de partida, mientras que la proporción de samario sería 25 veces menor de la fórmula inicial.

Tabla 3.VII: Valores en % atómico de las muestras compactas a 500°C y 600°C del polvo final de la molienda con la aleación SmCo_5 .

Atómico %	Fe-K	Co-K	Sm-L	Sb-L	Fórmula
CoSm_5 500°C	0.86	20.96	1.48	76.70	$\text{Sm}_{0.06}\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.03}\text{Sb}_{3.07}$
CoSm_5 600°C	1.51	20.32	1.82	76.34	$\text{Sm}_{0.07}\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.06}\text{Sb}_{3.05}$

Tabla 3.VIII. Valores en % atómico de la aleación SmCo_5 de la casa Sigma-Aldrich (discos de $10 \times 6 \text{ mm}^2$)

Atómico %	Fe-K	Co-K	Cu-K	Zr-L	Sm-L	Fórmula
CoSm_5	24.28	57.18	6.00	1.24	11.30	$\text{CoFe}_{0.42}\text{Cu}_{0.1}\text{Zr}_{0.02}\text{Sm}_{0.2}$

Analizando la muestra Sm_xCoSb_3 compactada a 600°C mediante espectroscopía Raman se observaron las fases anteriormente descritas. En la Figura 3.18 se recoge la imagen Raman de una zona de $16 \times 8 \mu\text{m}^2$ donde a los diferentes espectros de las distintas fases se le ha asignado un color: rojo para la fase CoSb_3 , verde para $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ senarmonita, rosa para el óxido ternario CoSb_2O_4 y azul para $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ valentinita.

En la medida que un átomo electropositivo entra en la estructura, el espectro Raman se modifica, desplazándose las bandas del CoSb_3 . Para observar estos cambios, se realizó un promedio del espectro Raman del CoSb_3 con samario y se comparó con la misma fase de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$. Estos espectros se realizaron empleando una potencia laser de 1 mW. En la Tabla 3.IX se observa que hay un ligero desplazamiento Raman hacia el rojo con respecto a la muestra de referencia sin samario, que podría atribuirse tanto a la introducción del samario en la estructura como al dopado por hierro.

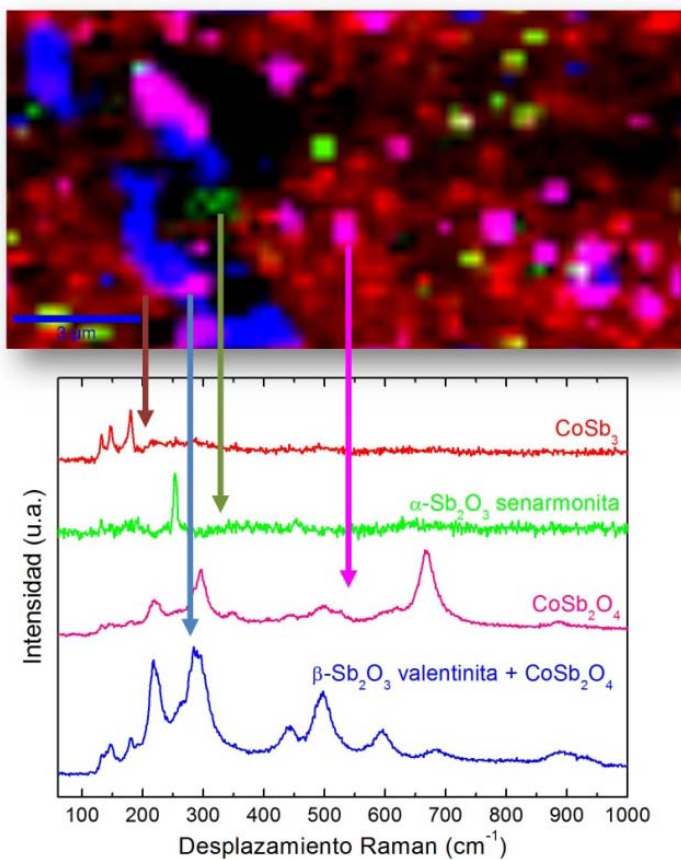


Figura 3.18. Imagen Raman de 16 x 8 μm² de la muestra Sm_xCoSb₃ compactada a 600 °C junto con los respectivos espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación.

Tabla 3.IX. Desplazamientos Raman para CoSb₃ (cm⁻¹) [34] y la comparación de las muestras 50Co/50Co₃O₄ y Sm_xCoSb₃ sinterizadas a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.

Modos Raman Cálculos teóricos CoSb ₃ [34]	F _g (83 cm ⁻¹)	F _g (97 cm ⁻¹)	E _g (139 cm ⁻¹)	F _g (157 cm ⁻¹)	F _g (178 cm ⁻¹)	E _g (182 cm ⁻¹)
CoSb ₃ 50Co/50Co ₃ O ₄	81.51	109.70	135.14	152.82	178.73	186.88
Sm _x CoSb ₃	81.74	109.54	134.99	152.25	178.50	186.51

Finalmente, se realizaron las medidas de las propiedades termoeléctricas tras compactar las muestras por SPS a 500 y 600 °C, que se muestran en la Figura 3.19. Como se puede observar, las propiedades termoeléctricas se modifican respecto a las muestras originales $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ a 500 y 600 °C. El coeficiente Seebeck disminuye, aspecto que puede significar un dopado de la estructura. Sin embargo este efecto no se confirma por los valores de resistividad eléctrica que permanecen en el mismo rango de valores a excepción de la muestra con samario a 500 °C. La conductividad térmica disminuye ligeramente en la muestra con samario a 600 °C, mientras que en la de 500 °C aumenta con la temperatura. Finalmente, no se alcanzan mejores resultados con este dopado/introducción de átomos mediante la aleación SmCo_5 , aunque sí se observa que las propiedades termoeléctricas se modifican.

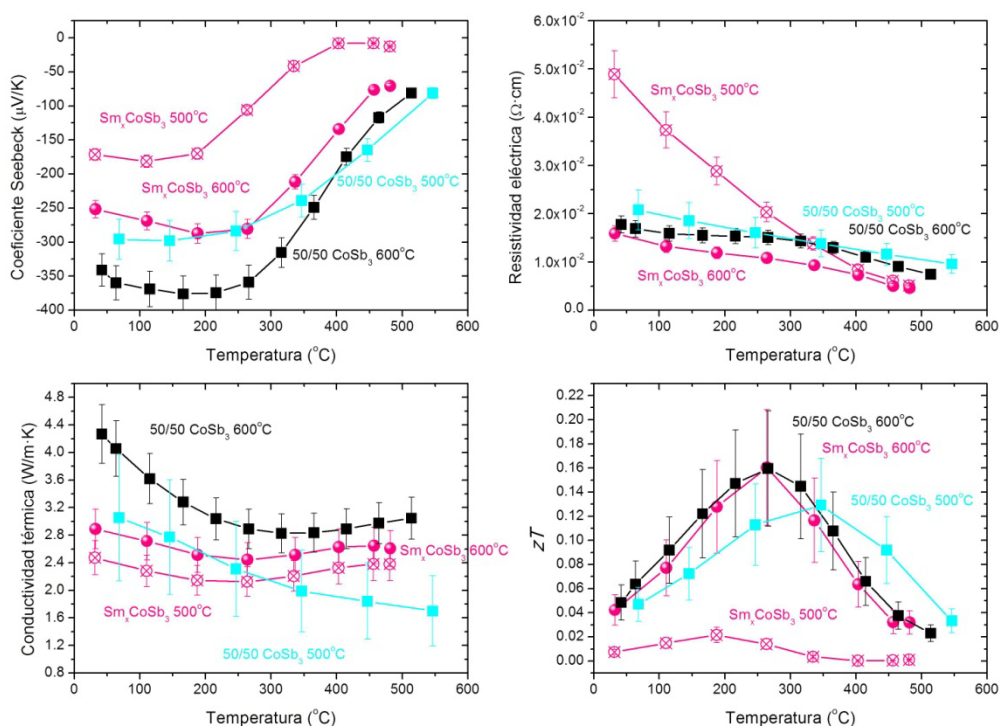


Figura 3.19. Coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito de las muestras sinterizadas a 500 y 600 °C de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ con SmCo_5 .

Por tanto, para la teoría termodinámica se puede concluir que es posible el dopado/introducción de átomos mediante la aleación, pero debido a los bajos valores obtenidos en la figura de mérito, se decidió no continuar con este estudio.

Como conclusiones parciales de este trabajo en la introducción/dopado de la fase Escuterudita mediante reactivos óxidos y otro tipo de compuestos, se puede concluir que es posible obtener la fase Escuterudita dopada, siempre que la energía libre de Gibbs de los compuestos sea menor a las fases más estables del diagrama Sb-Co-O. Gracias a este método de síntesis, es posible obtener composites óxido/metal basados en el material CoSb_3 .

3.3. Optimización de los parámetros de molienda

En este apartado se detalla el estudio de algunas de las variables en la molienda, como son los diferentes materiales usados, la contaminación de estos materiales y su influencia en las propiedades termoeléctricas y la influencia de la atmósfera utilizada en la obtención de la fase Escuterudita.

Los parámetros que se han estudiado en este apartado se recogen en el esquema de la Figura 3.20.



Figura 3.20. Representación esquemática de los diferentes experimentos realizados para comprobar la teoría termodinámica

3.3.1 Influencia del material de molienda al aire: carburo de wolframio vs. acero.

El tiempo de molienda para el cual se obtiene la fase Escuterudita depende en gran medida de las condiciones de molienda empleadas y por tanto éstas deben ser optimizadas. Para el estudio, se eligieron vasijas y bolas de carburo de wolframio y acero, dos materiales de gran dureza que ayudan a la molienda de alta energía. El número de bolas y el diámetro debe ser elegido también para optimizar que los golpes bola-pared sean lo más energéticos posibles. Para ello se eligieron 5 bolas de 20 mm de diámetro.

Finalmente, la relación de masas seleccionada para el material CW fue de 31:1, mientras que para el acero fue de 18.5:1. La molienda fue llevada a cabo a 300 rpm con un radio de rotación del disco principal con respecto a las vasijas rotando en dirección opuesta de 1: -2.19 para ambos casos. Los ciclos de molienda se fijaron en 30 minutos de molienda y

10 minutos de pausa para evitar calentamientos tanto en la vasija como en las bolas.

Una vez elegidos los parámetros, se introdujeron los reactivos iniciales siendo para el cobalto como óxido de cobalto (30 nm, Aldrich) y para el antimonio, antimonio metálico (74 μm , Chempur). Se mezclaron homogéneamente en la vasija manualmente y después de introducir las bolas se selló con Parafilm®.

La evolución de la molienda respecto al tiempo con el material CW ya se mostró en la Figura 3.3 (b). En la Figura 3.21 (a) se muestra con detalle la diferente evolución en la formación de la fase Escuterudita comparando los difractogramas DRX a las 4 horas de molienda con material CW y acero, y en la Figura 3.21 (b) se muestra la evolución de la molienda con respecto al tiempo con el material acero. Esta caracterización se realizó tomando muestras de las vasijas, hasta que finalmente se observaba la desaparición casi total de los reactivos de partida, donde se paraba la molienda.

En la Figura 3.21 (a) se observa como la molienda con bolas de acero es menos energética que la molienda con bolas de CW, presentando mayoritariamente los picos del antimonio mientras que en molienda con CW la formación de la fase Escuterudita está ya más avanzada.

A tiempo cero se observa los picos correspondientes a los precursores de partida, esto es, antimonio metálico (JCPDS 35-0732) y óxido de cobalto Co_3O_4 (JCPDS 42-1467). Mientras que en la molienda con CW, se observaba la fase CoSb_3 (JCPDS 76-0740) a las 14 horas, para el material de molienda de acero se completó la molienda a las 40 horas.

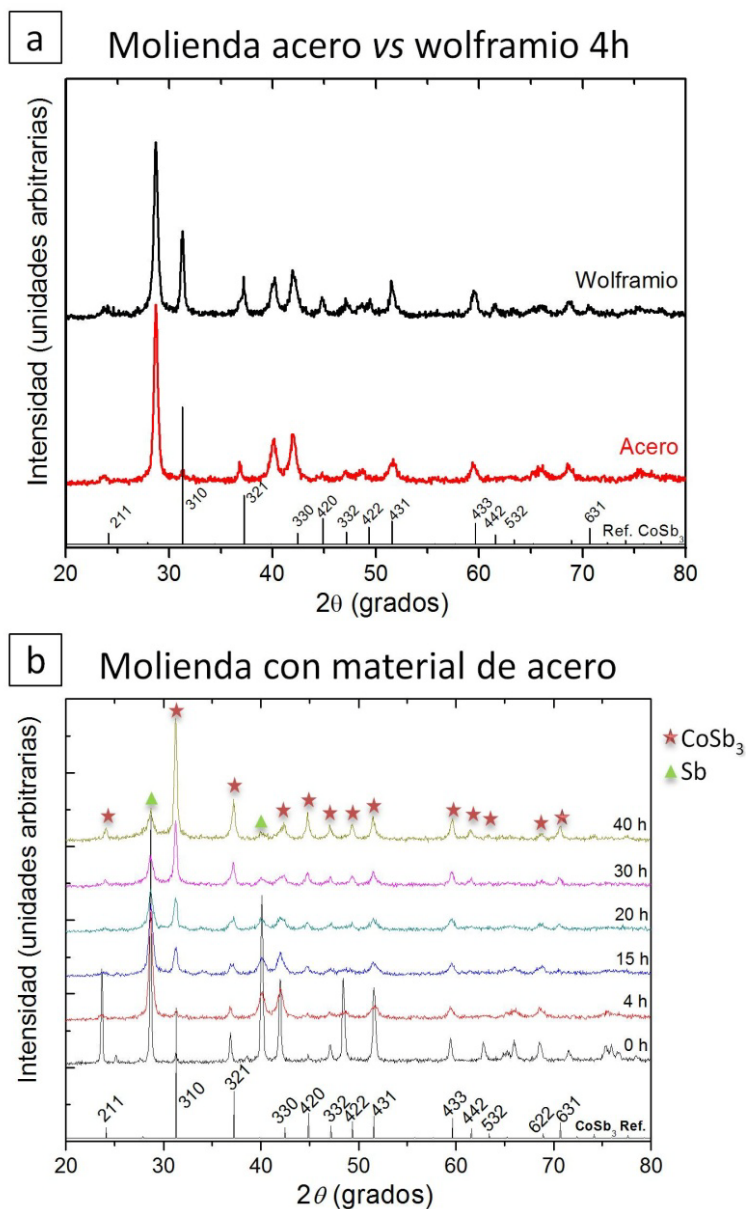


Figura 3.21. (a) Comparación de los difractogramas de rayos X tomados a las 4 horas de molienda tanto para la molienda en material de CW como para la molienda en acero; (b) Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de molienda con material de molienda de acero.

Las propiedades del CW, con una densidad de 14.95 g/cm^3 y una dureza de 92.1 HRA (HRA: ensayo de dureza Rockwell con un penetrador

cónico de diamante) con respecto a las del acero inoxidable (7.7 g/cm^3 y dureza menor de 60 HRA) resultan en una molienda más energética que permite sintetizar el material en menor tiempo.

Con respecto a la contaminación del material por molienda, mientras que el material de CW es prácticamente un 93.8 % en peso carburo de wolframio y 6 % en peso de cobalto, el acero inoxidable posee una composición química de 84 % en peso aprox. de hierro, 0.43-0.50 % en peso de carbón, 12.5-14.5 % en peso de cromo y <1 % en peso de elementos minoritarios como silicio, manganeso, fósforo y azufre. El empleo de acero inoxidable resulta en una mayor contaminación de la fase Escuterudita con el material de vasijas y bolas de acero inoxidable.

Para comprobar el efecto de la contaminación por molienda, se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido tanto del polvo con molienda de acero como con CW después de la molienda (Figura 3.22 y 3.23, respectivamente).

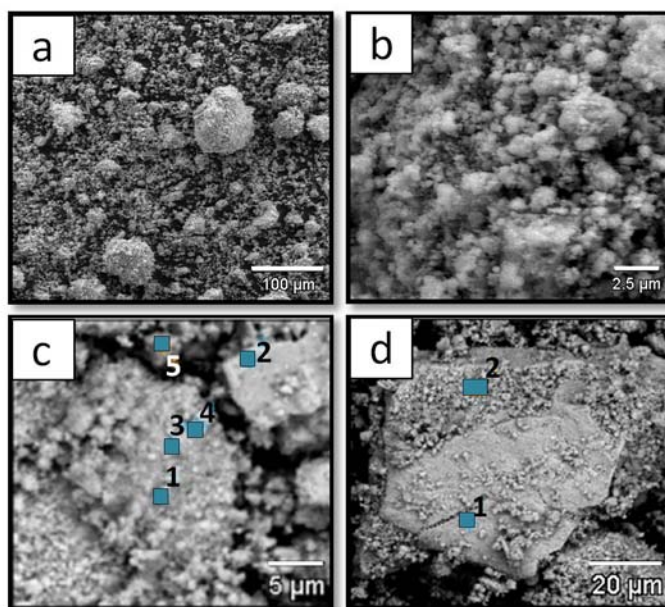


Figura 3.22. (a) y (b) Micrografías SEM del polvo escuterudita después de 14 horas de molienda en material de carburo de wolframio (CW) a 100 y 2.5 μm de magnitud; (c) y (d) Micrografías SEM del polvo indicando en azul los puntos donde se han realizado las medidas de EDS.

Tabla 3.X. Análisis composicional del polvo de la molienda en CW en % atómico del cobalto y antimonio mediante microscopía electrónica de barrido.

Átomo % Figura 3.22 (c)	Co-K	Sb-L	Átomo % Figura 3.22 (d)	Co-K	Sb-L
CoSb_3 _CW_pt1	27.47	72.53	CoSb_3 _CW_pt1	28.12	71.88
CoSb_3 _CW_pt2	23.81	76.19	CoSb_3 _CW_pt2	29.44	70.56
CoSb_3 _CW_pt3	36.63	63.37			
CoSb_3 _CW_pt4	25.16	74.84			
CoSb_3 _CW_pt5	29.50	70.50			

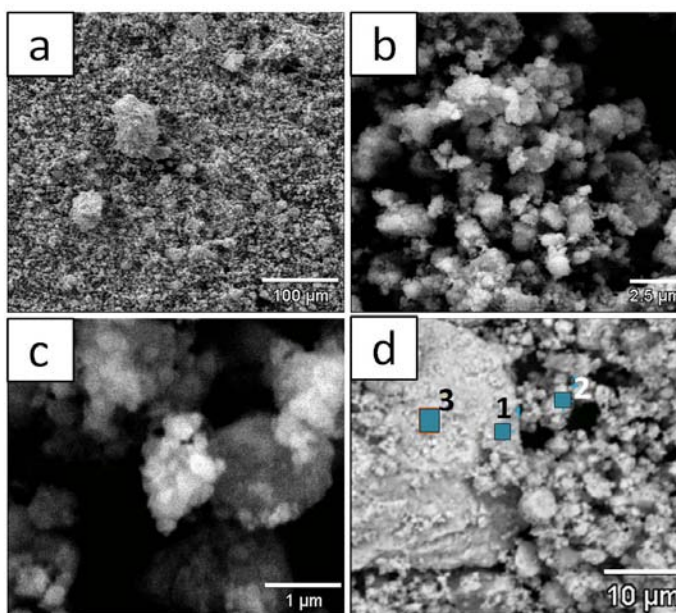


Figura 3.23. (a), (b) y (c) Micrografías SEM del polvo Escuterudita después de 40 horas de molienda en material de acero a 100, 2.5 y 1 μm de magnitud; (d) Micrografía SEM del polvo indicando en azul los puntos donde se han realizado las medidas de EDS.

Tabla 3.XI. Análisis composicional del polvo de la molienda en acero en % atómico del cobalto y antimonio mediante EDS.

Átomo %	Fe-K	Co-K	Sb-L
Figura 3.23 (d)			
CoSb₃_acero_pt1	3.98	23.21	72.81
CoSb₃_acero_pt2	3.56	19.36	77.09
CoSb₃_acero_pt3	3.84	20.83	75.33

Para el polvo obtenido de la molienda en CW no se observaron impurezas de este material. La composición promedio con las diferentes medidas que se tomaron sería de 28 % atómico de Co y 72 % atómico de Sb con un error de ± 6 , siendo la fórmula estequiométrica final de $\text{Co}_{1.12}\text{Sb}_{2.88}$.

Para la molienda realizada en material de acero, se encontró hierro en el análisis composicional, siendo la composición atómica promedio de 3.8 ± 0.5 % Fe, 21 ± 6 % Co y 75 ± 8 % Sb. La fórmula estequiométrica en este caso sería $\text{Fe}_{0.16}\text{Co}_{0.84}\text{Sb}_3$, dopando el hierro en posiciones de cobalto.

Debido a estas impurezas, se favorece una conducción tipo p en esta Escuterudita dopada con hierro. Para observar mejor el efecto se realizó la sinterización mediante SPS de ambos polvos a 450 y 500 °C (Figura 3.24).

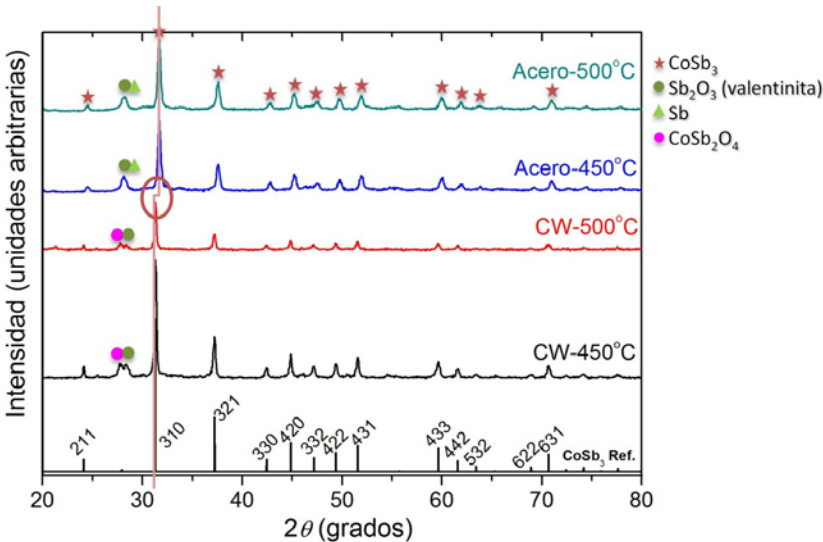


Figura 3.24. Comparación de los difractogramas de los rayos X entre las muestras sinterizadas a 450 y 500 °C de las moliendas realizadas en vasijas de carburo de wolframio (CW) y las realizadas en acero.

En los difractogramas de rayos X después de la sinterización se observa el desplazamiento del pico de difracción principal de la fase Escuterudita de 31.3 a 31.7° (señalado por el círculo rojo), que indica un cambio en la celda unidad de la estructura, y por tanto, el dopado de la estructura. Por otro lado, aparecen diferentes impurezas dependiendo de la molienda realizada. Mientras que en la molienda con acero se observan principalmente impurezas de Sb_2O_3 valentinita (28.2° JCPDS 01-0154) y posiblemente antimonio metálico, en la molienda con CW se observan óxido CoSb_2O_4 (27.9° , JCPDS 01-080-8425) y Sb_2O_3 valentinita (28.2° JCPDS 01-0154). El óxido ternario CoSb_2O_4 , que no aparece previamente en el polvo de la molienda con CW, se detecta después de la sinterización, puesto que termodinámicamente es más estable con la temperatura.

La Figura 3.25 muestra las medidas tanto de coeficiente Seebeck y de resistividad eléctrica, como el factor de potencia final de las cuatro muestras realizadas. La conclusión evidente de las medidas es que el factor de potencia en las muestras cuya molienda se realizó en acero es mucho menor que para las muestras realizadas en CW. Al estar dopadas con hierro, es esperable que el coeficiente Seebeck disminuya, debido a que las impurezas de hierro generan huecos en el material y nuestro material esta dopado tipo-n. Por tanto electrones y huecos se cancelan disminuyendo el número de portadores totales en el material.

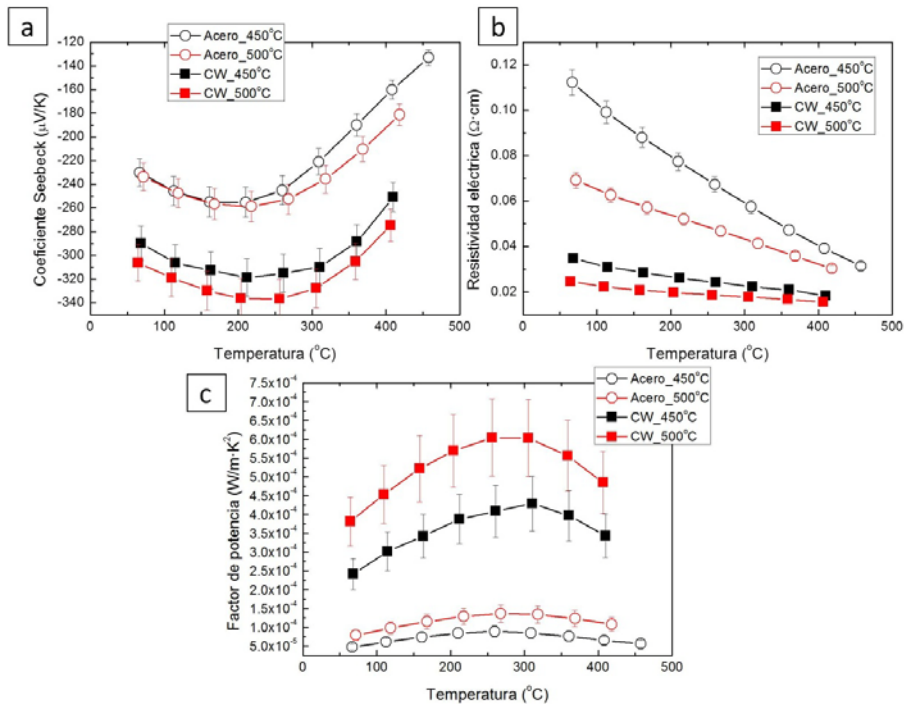


Figura 3.25. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras sinterizadas por SPS a 450 y 500 °C del polvo nanoestructurado obtenido en vasijas de carburo de wolframio (CW) y de acero.

3.3.2 Estudio del efecto de la presencia de carburo de wolframio (CW) en muestras para sus propiedades termoeléctricas.

Para comprobar la influencia de la posible contaminación de CW en las propiedades termoeléctricas de las Escuteruditas obtenidas y si este efecto de la contaminación podría ser observable en un material del tipo Escuterudita dopado, se realizó un experimento en el que se contaminaron a propósito con una proporción alta de CW para que fuera observable por EDS. Para ello, se realizaron dos moliendas con la misma mezcla de polvos de partida Co_3O_4 , Sb y 0.15 % de Ni como dopante, pero en diferentes vasijas de CW. Una de las vasijas estaba nueva mientras la otra presentaba deterioro y por tanto, va a aumentar la cantidad de CW presente en la muestra (Figura 3.26). Las condiciones de la molienda se realizaron como en el apartado anterior.



Figura 3.26. Fotografía de las vasijas de CW para determinar el grado de contaminación.

El análisis del polvo de síntesis de ambas moliendas se realizó mediante EDS y difracción de rayos X. En la Figura 3.27 se muestran las micrografías SEM del polvo obtenido en ambas moliendas, definidas a partir de ahora como muestra con CW (molienda en la vasija deteriorada) y muestra sin CW (molienda en la vasija nueva), así como los espectros EDS mostrando los picos característicos de los elementos analizados. En la Tabla 3.XII se recoge el % atómico para cada elemento y la fórmula estequiométrica final.

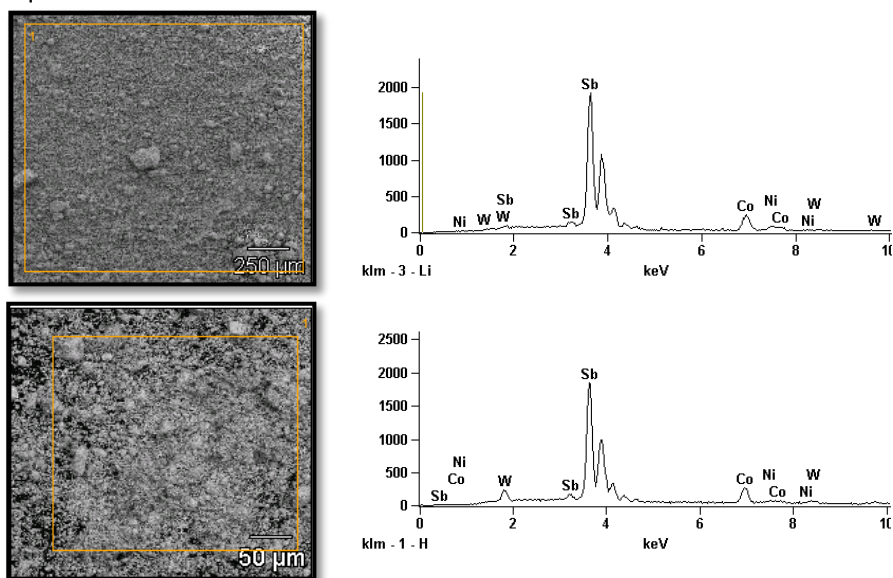


Figura 3.27. Micrografías SEM del polvo después de la molienda, donde se observa con un cuadrado naranja el área analizada para la medida EDS, y el espectro EDS para las muestras (a) sin CW y (b) con CW.

Tabla 3.XII. Valores en % atómico de cobalto, níquel, antimonio y wolframio para el polvo después de la molienda con CW y sin CW, tomados en un área de aprox. $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$, obtenidos mediante análisis EDS.

% Atómico	Co-K	Ni-K	Sb-L	W-L	Fórmula
Sin CW	20.96	3.33	75.72	0.00	$\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.84}\text{Sb}_{3.03}$
Con CW	18.00	2.91	73.74	5.73	$\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.72}\text{Sb}_{2.95}\text{W}_{0.23}$

En la Figura 3.28 se muestra la comparación de los difractogramas de rayos X para la muestra con CW (rojo) y sin CW (negro) del polvo después de la molienda. La fase mayoritaria triantimoniuro de cobalto (JCPDS 047-1769) y las fases secundarias Sb (JCPDS 35-0732) y CoSb_2 (JCPDS 78-2335) se observan en ambos polvos. Los picos diferentes marcados en color negro son los picos principales del CW a 35.8° (1 0 0) y 48.4° (1 0 1) (JCPDS 025-1047).

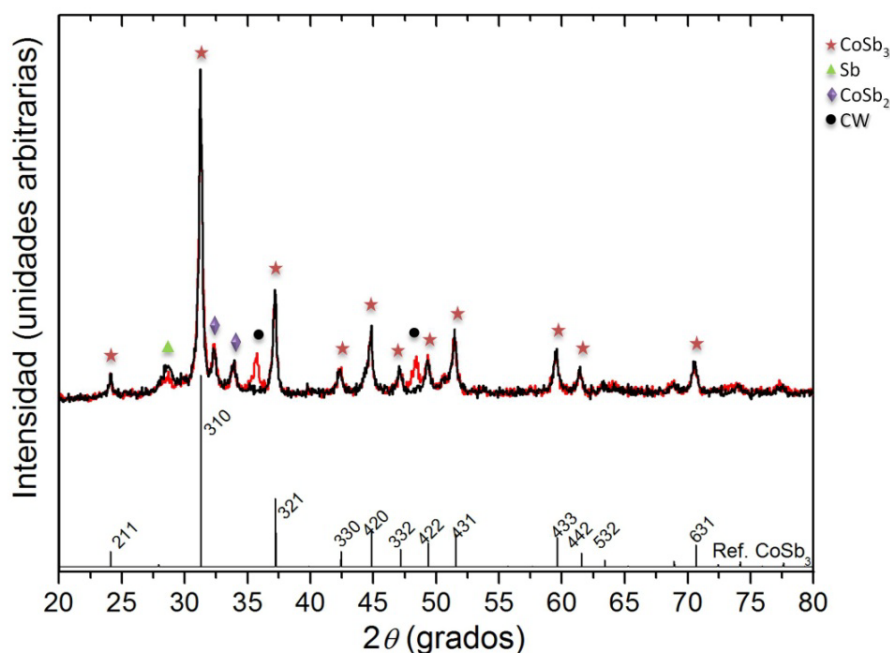


Figura 3.28. Comparación de los difractogramas de rayos X para los polvos después de la molienda con CW (rojo) y sin CW (negro).

Una vez obtenido el polvo de síntesis, se realizó una sinterización mediante SPS a 600°C durante 15 minutos en atmósfera de argón para

comparar el efecto de las impurezas de CW en las propiedades termoeléctricas.

Se realizó un análisis composicional para comparar entre los valores obtenidos del polvo de molienda y después de la compactación en ambas muestras, y se observó una disminución del % atómico del antimonio, siendo esperado debido a la sublimación de éste a temperaturas en torno a 630°C .

Tabla 3.XIII. Valores en % atómico de cobalto, níquel, antimonio y wolframio para las muestras compactas por SPS con CW y sin CW, tomados en un área de aprox. $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$, obtenidos mediante análisis EDS.

% atómico	Co-K	Ni-K	Sb-L	W-M	Fórmula
SPS_Sin CW	22.66	4.10	73.24	0.00	$\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.91}\text{Sb}_{2.93}$
SPS_Con CW	19.98	2.87	73.47	3.68	$\text{Ni}_{0.11}\text{Co}_{0.80}\text{Sb}_{2.94}\text{W}_{0.15}$

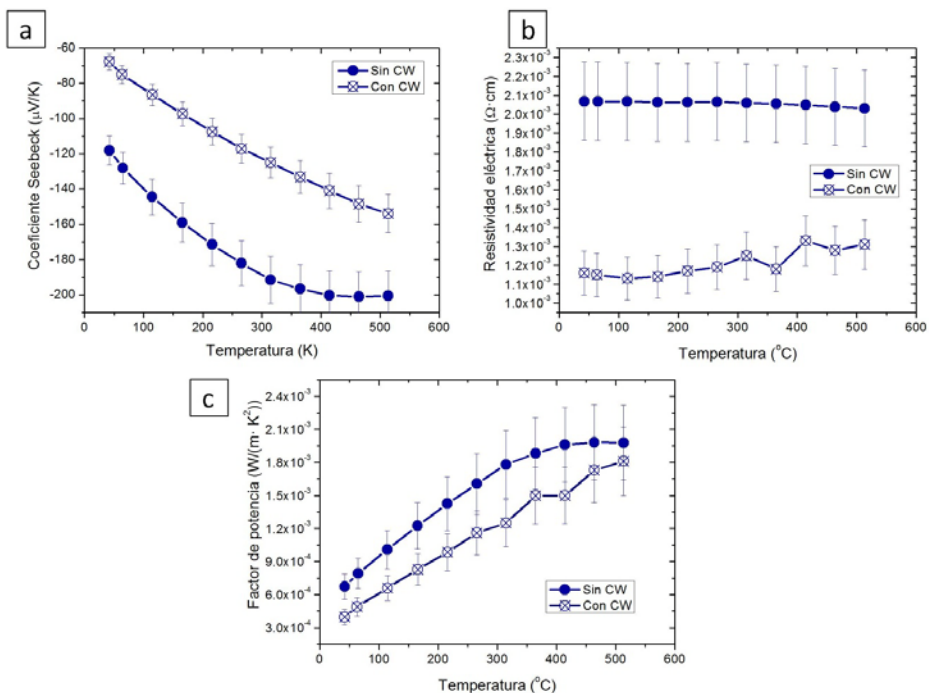


Figura 3.29. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las muestras obtenidas por SPS a 600°C y 15 minutos sin CW (círculo azul completo) y con CW (círculo azul rallado).

Como se observa en la Figura 3.29, las propiedades termoeléctricas se modifican con la presencia de wolframio, aspecto que implicaría que dicho elemento se incorpora a la estructura en posiciones seguramente de cobalto, al disminuir la proporción de este elemento y de níquel en el composite final. El wolframio posee una baja resistividad eléctrica y, mejora esta propiedad en la mezcla de reacción, pero al poseer mayor número de portadores, disminuye el coeficiente Seebeck. Aunque el factor de potencia es menor debido a las impurezas, la variación final no sería muy pronunciada al complementarse ambas propiedades, obteniéndose un valor similar de factor de potencia a la temperatura óptima del material, en torno a 465 °C.

Finalmente, se puede concluir que aunque efectivamente en la molienda se introducen impurezas de CW, éstas pueden controlarse, siendo fácilmente identificadas mediante DRX o EDS, y las propiedades termoeléctricas no se ven altamente modificadas en el caso del CW, siendo el mejor material para la molienda altamente energética de este material.

3.3.3 Comparación de las propiedades termoeléctricas de una molienda de composición 100Co/0Co₃O₄ en aire o en atmósfera inerte

Se ha comprobado cómo el método de molienda en aire es un proceso favorable termodinámicamente y a la vez cinéticamente es un método rápido y sencillo de obtener nanocomposites “*in-situ*” con un factor de potencia en el orden de las muestras de CoSb₃ sin dopar en la bibliografía ($\sim 20 \cdot 10^{-4}$ frente a $1-15 \cdot 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) [6, 10, 37-38].

Sin embargo, la diferencia más notable en las propiedades entre los nanocomposites del presente estudio y otras composiciones de CoSb₃ en la literatura consiste principalmente en el cambio del tipo de conducción, siendo el tipo de conducción normal para el CoSb₃ sin dopar a través de huecos (tipo-p) mientras que para las muestras de este estudio, la conducción es mediante electrones (tipo-n).

Para comparar los nanocomposites con el CoSb_3 sin dopar, se realizaron tres muestras en la Universidad Autónoma de Madrid, en un equipo de molienda Spex 8000 dentro de una caja de guantes en atmósfera de argón.

Al ser un Spex 8000, los parámetros de molienda se modificaron de acuerdo con el volumen de la vasija, siendo un radio bolas:polvo de 5:1, vasijas de acero, 12 bolas de 5 mm de diámetro y 30 minutos de molienda y 15 de reposo. Los reactivos utilizados fueron cobalto metálico (28 nm, lolitec) y antimonio metálico (74 μm , Chempur).

En la Figura 3.30 se muestran los difractogramas con respecto al tiempo de la primera molienda, y los difractogramas del polvo final nanoestructurado de CoSb_3 sin dopar de las tres moliendas realizadas, llamadas UAM1, UAM2 y UAM3.

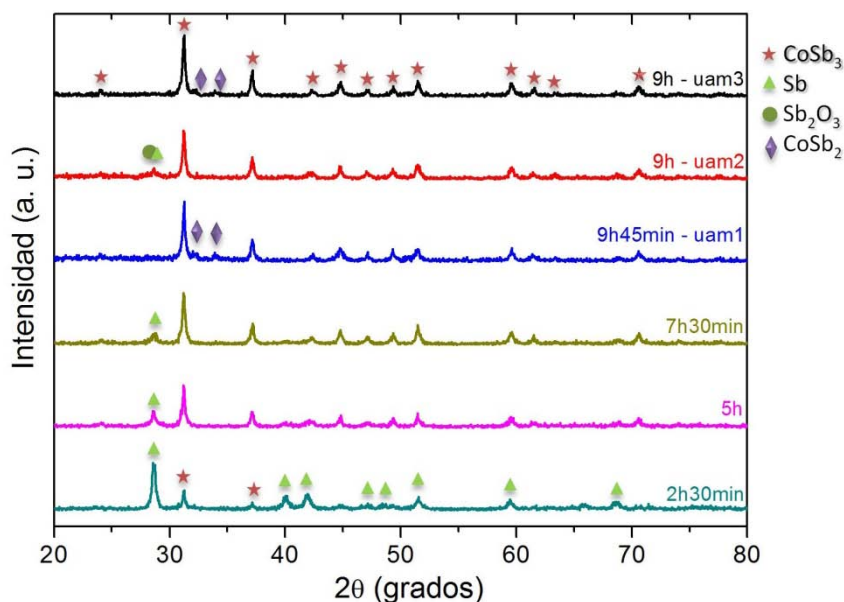


Figura 3.30. Evolución de formación del CoSb_3 mediante DRX con respecto al tiempo y el polvo final nanoestructurado de CoSb_3 sin dopar de las tres moliendas realizadas en la Universidad Autónoma de Madrid en un Spex 8000 y atmósfera de argón.

La primera observación es la obtención de la fase CoSb_3 en el requerimiento de un tiempo menor de reacción. Sin embargo, es razonable teniendo en cuenta que la reacción que sucede en este caso es una reacción directa de los reactivos metálicos con una energía libre de Gibbs de formación de -61.4 kJ/mol .

Aunque las moliendas se realizaron todas en las mismas condiciones, se observa en una de ellas un posible pico de difracción atribuible a impurezas de óxidos. Podría ser debido a una oxidación posterior al realizar los rayos X del polvo al aire, o por una posible contaminación dentro de la caja de guantes.

Se realizó la sinterización SPS a 500 y 600°C del polvo de UAM1 y UAM2, respectivamente. En la Figura 3.31 (a) se observa la comparación de los difractogramas DRX del polvo en atmósfera de Argón y el polvo partiendo de metales puros en atmósfera de aire. En la Figura 3.31 (b) se recogen los difractogramas de estos mismos polvos sinterizados mediante SPS.

Al realizar la sinterización SPS, a pesar de ser en atmósfera de argón, aparecen pequeñas cantidades de fases secundarias, en una intensidad similar a la observada en el difractograma de rayos X de la muestra realizada en aire. La aparición de estas fases puede estar relacionada con el proceso de transporte de las muestras desde la caja de guantes donde se realizó la molienda hasta el SPS, a pesar de que el polvo fue sellado en viales de vidrio dentro de la caja de guantes y sólo fueron abiertos en el momento de introducir el polvo en el molde de grafito e introducir éste en el molde del SPS.

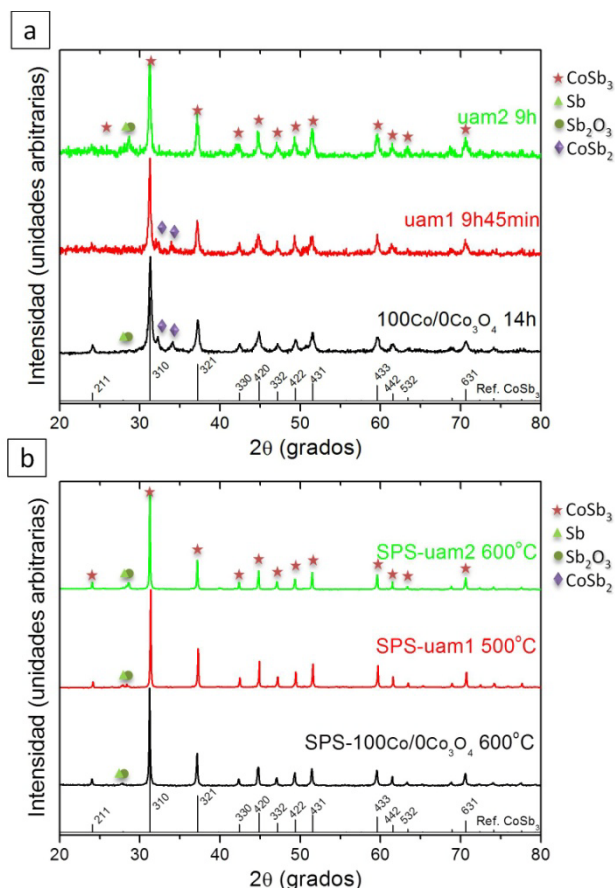
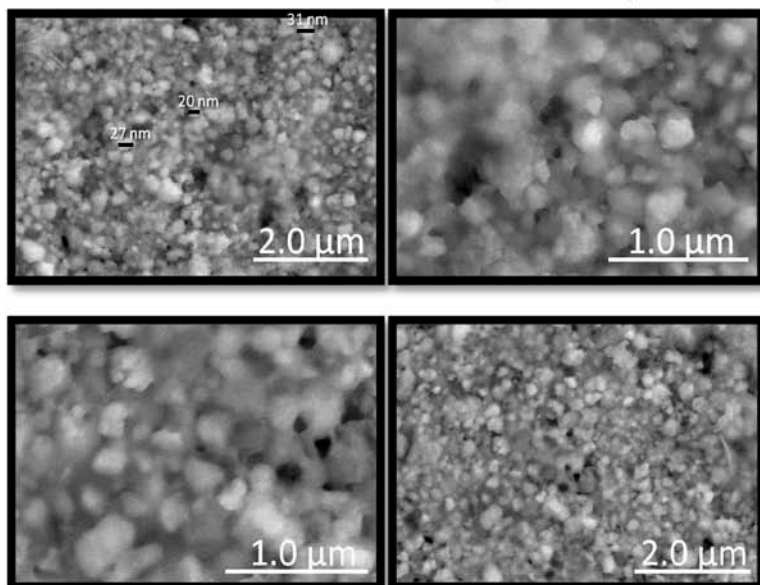


Figura 3.31. (a) Difractogramas de rayos X del polvo nanoestructurado UAM1 y UAM2 obtenido en atmósfera de argón y la comparación con la muestra en atmósfera de aire con todos los reactivos metálicos $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$; (b) DRX de las muestras sinterizadas mediante SPS a 500 y 600 °C de los polvos UAM1 y UAM2, respectivamente, y su comparación con la muestra compactada a 600 °C $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$.

En la Figura 3.32 se observan diferentes micrografías de SEM de la superficie de las muestras pulidas metalográficamente y atacadas químicamente con 5 % de ácido fluorhídrico para ver evaluar la microestructura. Se comprobó como el tamaño de grano es $< 50 \text{ nm}$, obteniéndose una muestra compacta y nanoestructurada.

UAM1 – sinterizada 500 °C/5 min/50 MPa



UAM2 – sinterizada 600 °C/15 min/50 MPa

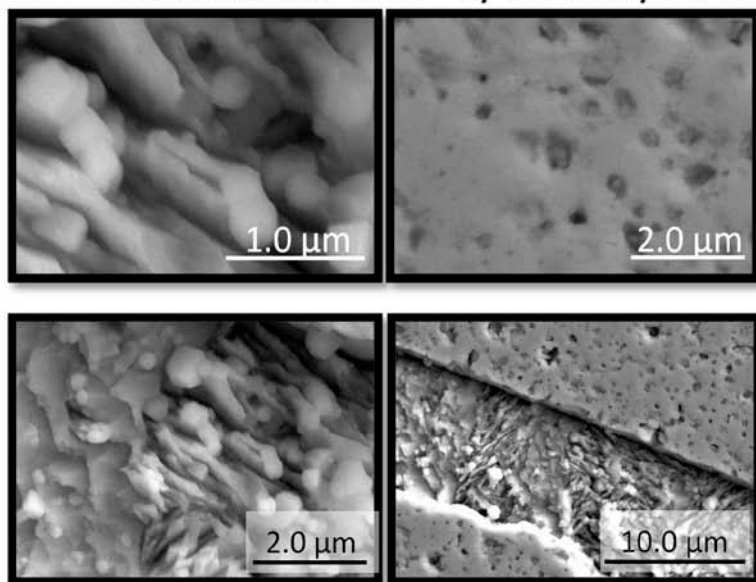


Figura 3.32. Micrografías SEM de la superficie pulida metalográficamente y atacada mediante HF 5 % para revelar el tamaño de grano de las muestras sinterizadas SPS a partir de los polvos sintetizados en la UAM.

Para observar la conducción en estas muestras, se realizó AFM-Conductivo en la muestra sinterizada a 500°C y 5 minutos con un voltaje de 100 mV y una ganancia de 1000 nA/V. En las imágenes de la Figura 3.33 se observa una relación de las zonas no conductoras con la imagen topográfica. Estas zonas no conductoras podrían atribuirse a porosidad o fases no conductoras como óxidos, determinados previamente por difracción de rayos X. Por el método de Arquímedes se calculó la densidad de las muestras y a partir de este dato se determinó el porcentaje de densificación, siendo para la muestra sinterizada a 500°C de $86.0 \pm 0.6\%$ de la densidad teórica y para la muestra sinterizada a 600°C de $85.7 \pm 0.3\%$ de la densidad teórica.

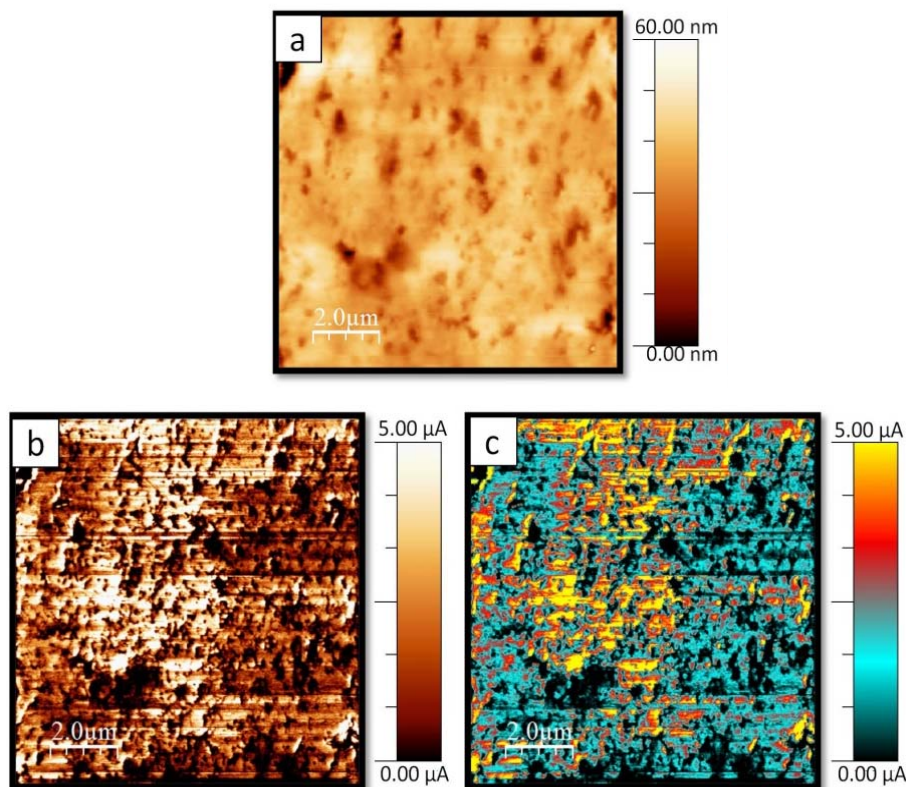


Figura 3.33. (a) Micrografías de topografía y (b), (c) mapas de corriente tomados mediante AFM-conductivo de la muestra UAM1 sinterizada a 500°C .

Se realizó un análisis por espectroscopia Raman para analizar más en profundidad las zonas no conductoras. Las imágenes Raman de superficie

se realizaron en una región de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a 1 mW de potencia laser con un tiempo de integración de 5 segundos para cada punto para evitar degradar térmicamente la muestra. En la Figura 3.34 se muestran las imágenes Raman de ambas muestras sinterizadas a 500 y 600 °C, así como los principales espectros Raman encontrados tanto en la zona conductora como en las zonas no conductoras.

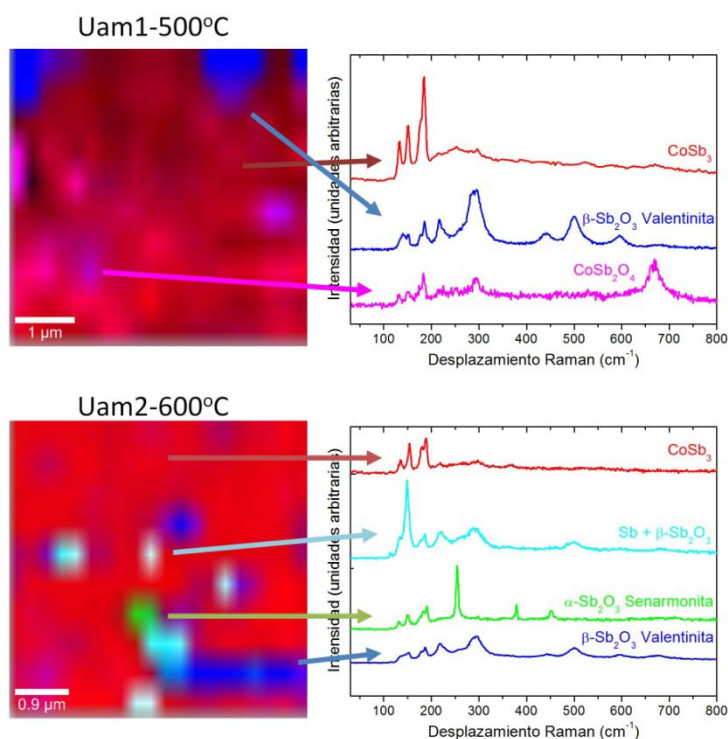


Figura 3.34. Imágenes Raman de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de las muestras de polvos sintetizados en UAM1 y UAM2 sinterizados con SPS a 500 y 600 °C respectivamente, así como los respectivos espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación.

De acuerdo con la literatura [28] y los cálculos *ab initio* realizados por Rotter y col. [29] el CoSb_3 posee ocho modos de Raman $2A_{g2}+2E_g+4F_g$ en el rango entre 70 y 200 cm^{-1} . Debido al filtro notch usado, sólo se pueden observar desplazamientos Raman superiores a 130 cm^{-1} . En la Tabla 3.XIV se recogen los modos Raman encontrados de las diferentes fases, así como su comparación con los modos de vibración teóricos y su asignación.

Tabla 3.XIV. Modos de vibración Raman de los diferentes compuestos encontrados en el polvo: CoSb_3 , CoSb_2O_4 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [31], y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [39] y su comparación con los

modos teóricos. En la tabla exp. y teó. significan experimental y teórico, respectivamente.

CoSb ₂ O ₄		β-Sb ₂ O ₃ valentinita			α-Sb ₂ O ₃ senarmonita		Sb		CoSb ₃		
Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)											
Teó. FeSb ₂ O ₄	Exp.	Teó.	Exp.		Teó.	Exp.	Teó.	Exp.	Teó.	Exp.	
107 (B _{1g})	UAM1 500°C		UAM1 500°C	UAM2 600°C		UAM2 600°C		UAM2 600°C		UAM1 500°C	UAM2 600°C
119 (B _{2g})		103			82 (B ₂)		110 (E _g)		83 (F _g)		
159 (A _{1g})		140			118 (E)		149.8 (A _{1g})	150	97 (F _g)		
219 (B _{1g})		194			189 (B ₂)	190			139 (E _g)	133	135
249 (B _{2g})		223		217	254 (A ₁)	254			150 (A _g)	151	155
295 (A _{1g})	290	294	295	297	355 (E)				157 (F _g)		
465 (A _{1g})	457	449	444	444	355 (E)				178 (F _g)	177	179
526 (B _{1g})		502	499	500	373 (B ₂)				179 (A _g)		
668 (A _{1g})	669	602	590	595	450 (A ₁)	454			182 (E _g)	185	189

La fase mayoritaria encontrada, a la cual se le asignó el color rojo, es la de CoSb₃. Como fases secundarias se encontraron la fase cúbica senarmonita (asignada con el color verde) y la fase ortorrómbica valentinita (color azul marino) del Sb₂O₃, con los modos Raman de máximos característicos de 254 y 29 cm⁻¹ respectivamente. Para la muestra UAM1 sinterizada a 500 °C se encontró la fase de óxido ternario CoSb₂O₄, ya identificada por difracción de rayos X, asignándole el color magenta. Este último se ha asignado comparándolo con el compuesto isomorfo Schafarzikita FeSb₂O₄ [33]. Los modos Raman a 667 y 295 cm⁻¹ más intensos están relacionados con el alargamiento de los enlaces Sb-O-Sb, mientras que

los modos Raman entre 160 y 220 cm^{-1} se relacionan con los enlaces Sb-O-X (siendo X un metal).

Para la muestra UAM2, sinterizada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, se encontraron restos de antimonio sin reaccionar, confirmando igualmente los difractogramas de rayos X.

En los espectros Raman correspondientes a los óxidos se puede encontrar mezcla de sus modos Raman característicos junto aquellos correspondientes a CoSb_3 . Esto es debido a la limitación de la técnica en resolución lateral para separar dos puntos próximos mediante intensidades de señal, ya que la resolución lateral del láser es de 500 nm , y de 1 micra en profundidad. Debido a ello, no se puede asegurar que no haya interpenetración de fases entre los óxidos y la fase Escuterudita.

Mediante el programa ImageJ® se analizaron las imágenes Raman, obteniéndose la proporción de fase óxido de cada muestra, siendo de 8% para la muestra UAM1 sinterizada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, y de 14% para la muestra UAM2 sinterizada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos datos ofrecen una aproximación de la dificultad de obtener la fase pura sin contaminación. Y que por tanto, al menos que se trabaje durante todo el proceso en atmósfera inerte es muy difícil evitar la presencia de óxido en las muestras finales.

Finalmente, se midieron las propiedades termoeléctricas de ambas pastillas sinterizadas a 500 y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.35), así como la estabilidad de la muestra UAM1 – sinterizada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ al realizar cinco ciclos de enfriamiento/calentamiento en el equipo Linseis (Figura 3.35).

En la Figura 3.35 (a) se observa las diferencias en la conducción entre sinterizar mediante SPS a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mientras que a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ muestra una conducción típica tipo-p, para la muestra sinterizada a menor temperatura la conducción cambia de tipo-n a tipo-p, con una temperatura de transición de $334\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este cambio de conducción que será explicado posteriormente, también muestra la importancia de la temperatura de sinterización en este tipo de material.

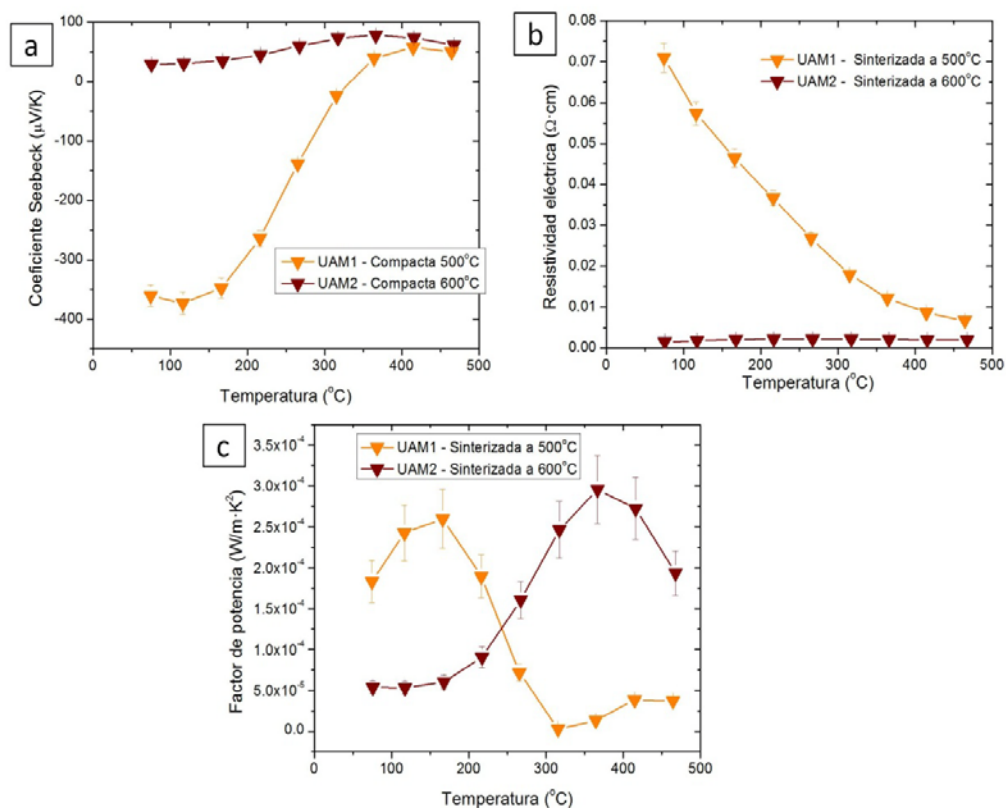


Figura 3.35. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras realizadas en la UAM a 500 y 600 $^{\circ}\text{C}$.

La Figura 3.35 (b) muestra la dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica de ambas muestras sinterizadas. Para la muestra sinterizada a 500 $^{\circ}\text{C}$, la resistividad eléctrica decrece aumentando la temperatura, mostrando un comportamiento de conducción típico de semiconductores, mientras que la muestra sinterizada a 600 $^{\circ}\text{C}$ permanece casi constante, mostrando un comportamiento semimetálico. Se calculó para ambas muestras la energía de la banda prohibida E_g mediante la ecuación

$$\rho = Ae^{\left(\frac{E_g}{k_B T}\right)}, \quad (3.14)$$

donde ρ es la resistividad eléctrica, A es una constante, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin.

Mediante la representación del $\ln \rho$ frente a la inversa de la temperatura es posible obtener también el nivel de impurezas presentes en las muestras. En la muestra UAM1, sinterizada a 500 °C, se obtienen dos rectas con diferente pendiente (Figura 3.36). La primera pendiente indica la ubicación de la banda prohibida mientras que la segunda pendiente el nivel de impurezas presentes en la muestra.

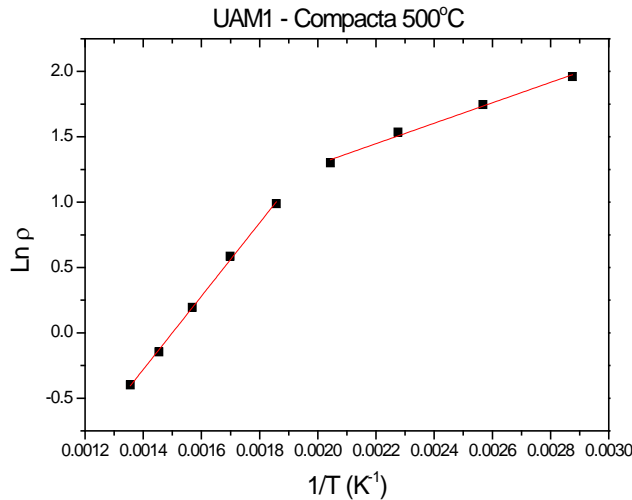


Figura 3.36. Representación del logaritmo neperiano de la resistividad eléctrica frente a la inversa de la temperatura para la muestra UAM1 compactada a 500 °C.

Para ambas muestras se muestran los datos en la Tabla 3.XV.

Tabla 3.XV. Datos de las pendientes del logaritmo neperiano frente a la inversa de la temperatura, y los anchos de las bandas prohibidas calculados mediante la Ecuación 3.14.

Muestra	Pendiente1	Pendiente2	E _g 1	E _g 2
UAM1 – 500°C	781.5118	2804.7782	0.13490	0.48417
UAM2 – 600°C	-	281.79		0.048644

Según los datos de la Tabla 3.XV, se observa para la muestra sinterizada a 500 °C un nivel de impurezas de 0.135 eV, y una banda prohibida de aproximadamente 0.5 eV frente a los 0.22 eV encontrados en

la literatura para el CoSb_3 [40]. Por tanto, la estructura de bandas se está modificando mediante el dopado que explicaría también el cambio de la conductividad extrínseca de tipo-n a la conducción tipo-p a altas temperaturas. Este mismo comportamiento se ha observado en trabajos previos [6, 41] obteniéndose un posible modelo que predecía el cambio de conducción de tipo-n a tipo-p para Escuteruditas con una banda prohibida menor de 0.3 eV [42]. Por otro lado, para la muestra sinterizada a mayores temperaturas, se observa una banda prohibida característica de semimetales, siendo la conducción intrínseca, tipo-p.

Finalmente, en la Figura 3.35 (c) se observa un factor de potencia similar para ambas muestras, pero sin embargo, la temperatura óptima varía desde 165 °C hasta 365 °C aproximadamente.

Para comprobar que este cambio de conducción era reproducible se realizaron cinco ciclos de calentamiento/enfriamiento en atmósfera de argón en el equipo Linseis y se midió el coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica. En todos los ciclos se observa este cambio de conducción así como la estabilidad de las muestras (Figura 3.37).

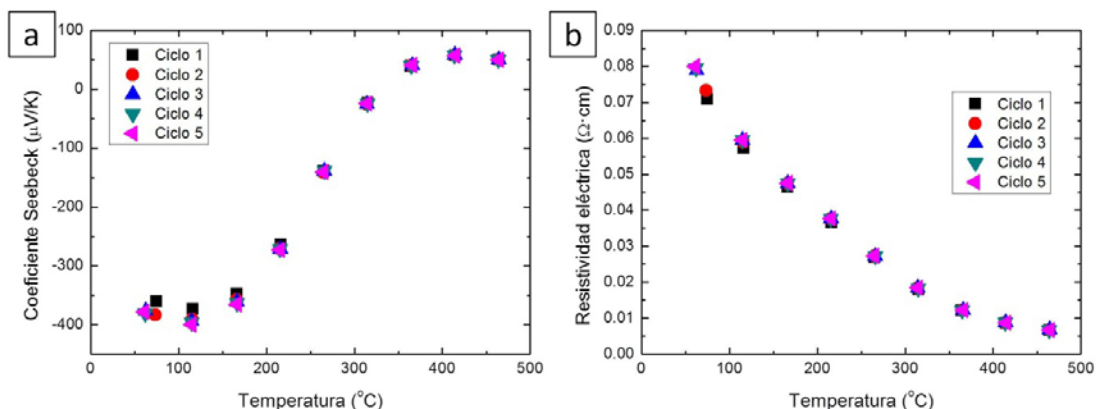


Figura 3.37. Medidas del coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica de la muestra UAM1 sinterizada a 500 °C durante 5 ciclos seguidos para determinar su estabilidad.

Se compararon los resultados para los nanocomposite de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ con la muestra UAM1 sinterizados a 500°C (Figura 3.38) y los nanocomposite de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ con la muestra UAM2 sinterizados a 600°C (Figura 3.39).

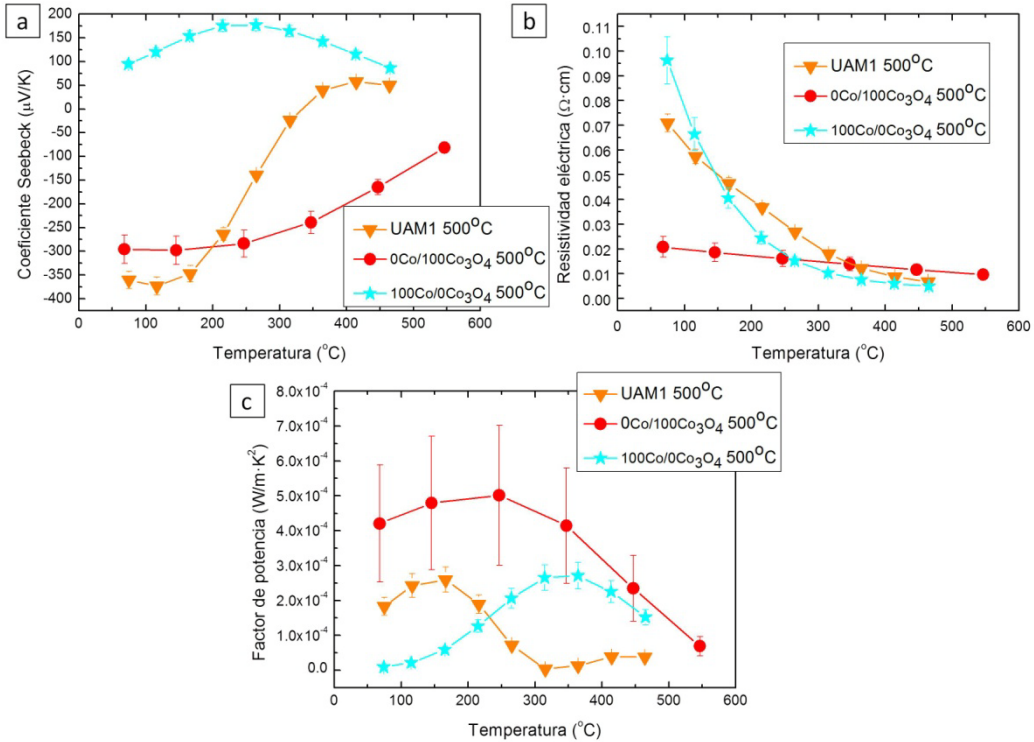


Figura 3.38. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia del nanocomposite de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ y de la muestra UAM1, sinterizadas ambas a 500°C .

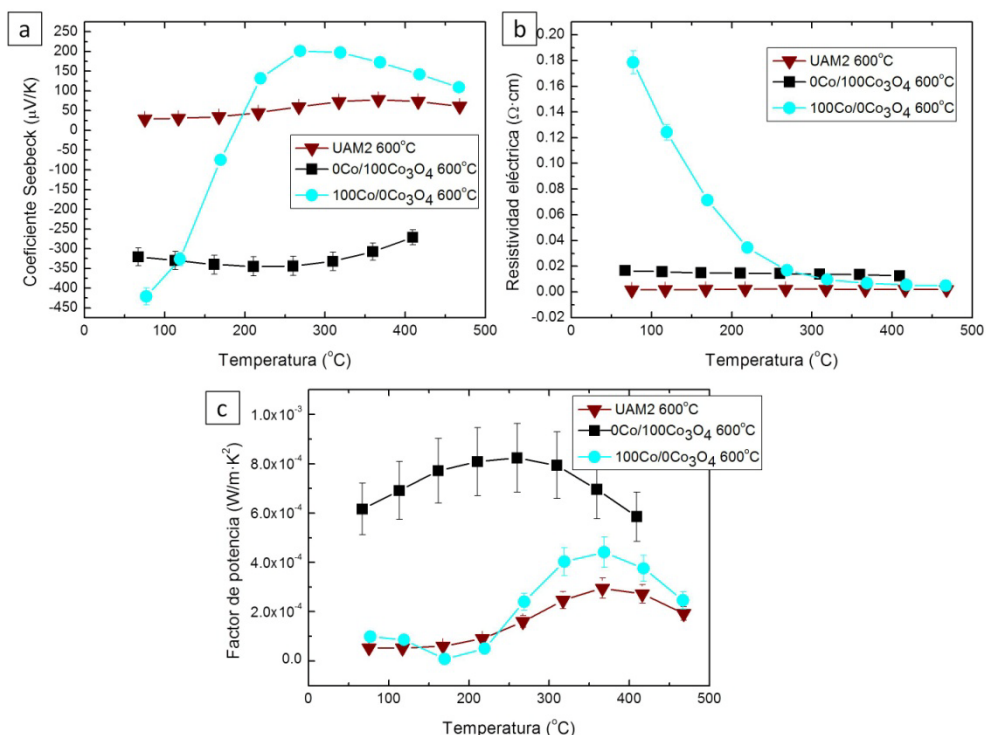


Figura 3.39. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia del nanocomposite de composición 0Co/100Co₃O₄ y de la muestra UAM2, sinterizadas ambas a 600 °C.

Para ambos casos se observa un factor de potencia mucho mayor en los nanocomposites preparados en el presente estudio, debido mayoritariamente a la mejora del coeficiente Seebeck. Aunque la resistividad eléctrica puede aumentar en el caso de las muestras sinterizadas a 600 °C en incluso un orden de magnitud, las inclusiones de óxidos ayudan a estabilizar el coeficiente Seebeck, con una conducción tipo-n en un rango de temperaturas mayor y con valores más altos que en las muestras de la UAM.

Por tanto, se puede considerar que la presencia de nano inclusiones *in situ* mejora notablemente el factor de potencia de los materiales preparados en este estudio.

Como conclusión parcial, se comprobó que a pesar de extremar las precauciones en la obtención de la fase Escuterudita en atmósfera de Argón, aparecieron en el sinterizado algunas impurezas óxidas, como Sb_2O_3 o CoSb_2O_4 , en una proporción aproximada de 8 % para la muestra sinterizada a 500 °C, y 14 % para la muestra sinterizada a 600 °C. Como posteriormente se verá (Tabla 3.XVIII), comparando estos valores con la molienda al aire pero con todos los reactivos de partida metálicos ($100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$), el % de óxidos finales era de aproximadamente 13.8 %. Por lo tanto, el modificar la atmósfera no afecta finalmente a la composición de la mezcla multifásica, y el hacerlo en aire es ventajoso para posterior escalado a nivel industrial.

Por otro lado, con respecto a la conducción tipo-p o tipo-n, se observó un comportamiento diferente para la sinterización a 500 °C y 600 °C, siendo la muestra cuya molienda fue en atmósfera de argón la que sufre un cambio de conducción de tipo-p a n a 500 °C, mientras que a 600 °C es la muestra cuya molienda fue en aire. Al poseer las muestras aproximadamente la misma proporción de fases óxidas, indica lo susceptible que es la estructura CoSb_3 de ser dopada mediante óxidos, y cómo pequeñas cantidades de óxido modifican bruscamente la conducción. Sin embargo, para obtener una conducción estable tipo-n en un rango mayor de temperaturas, será necesario trabajar con proporciones más altas de óxidos dentro de los composites en estudio.

3.4. Optimización de los parámetros de sinterización por SPS y caracterización de los composites de CoSb_3

Se eligió para las siguientes moliendas CW y un tiempo de 14 horas, donde se observa la transformación máxima de los reactivos de partida a la fase Escuterudita.

Los parámetros que se han estudiado en este apartado se recogen en el esquema de la Figura 3.40.

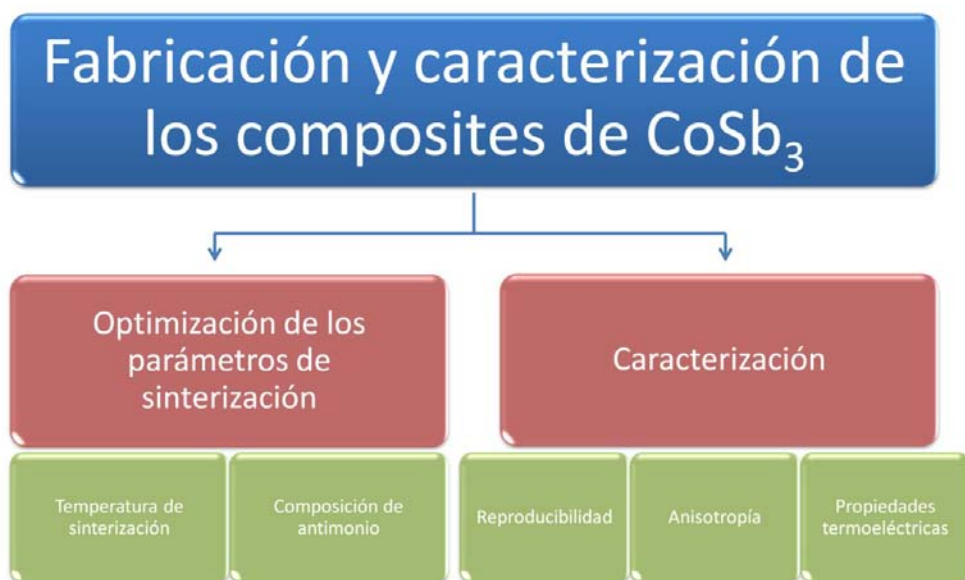


Figura 3.40. Representación esquemática tanto de los parámetros optimizados en la sinterización como de la caracterización de los pellets.

3.4.1 Influencia de la temperatura de sinterización en las propiedades termoeléctricas

Según la literatura, uno de los factores que más afectan a la estabilidad de la Escuterudita es la temperatura de sublimación del antimonio, en torno a los 630°C . Snyder y *col.* publicaron una temperatura de descomposición a 575°C , relacionándola con la difusión del antimonio [43]. Por tanto, la temperatura común para la sinterización de la fase Escuterudita en la literatura está fijada en un rango entre 500 - 600°C .

Para tener un estudio más en profundidad sobre el efecto de la temperatura, se realizaron ensayos de sinterización mediante SPS a 450 , 500 y 600°C durante 15 minutos a 50 MPa y una rampa de $120^\circ\text{C}/\text{min}$, de la composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$. En la Figura 3.41 se puede observar los difractogramas de difracción de rayos X para las tres temperaturas seleccionadas. El aspecto más notable es la completa reacción del Sb_2O_3 en la mezcla hacia óxidos más estables como son el CoSb_2O_4 al aumentar la temperatura de sinterización.

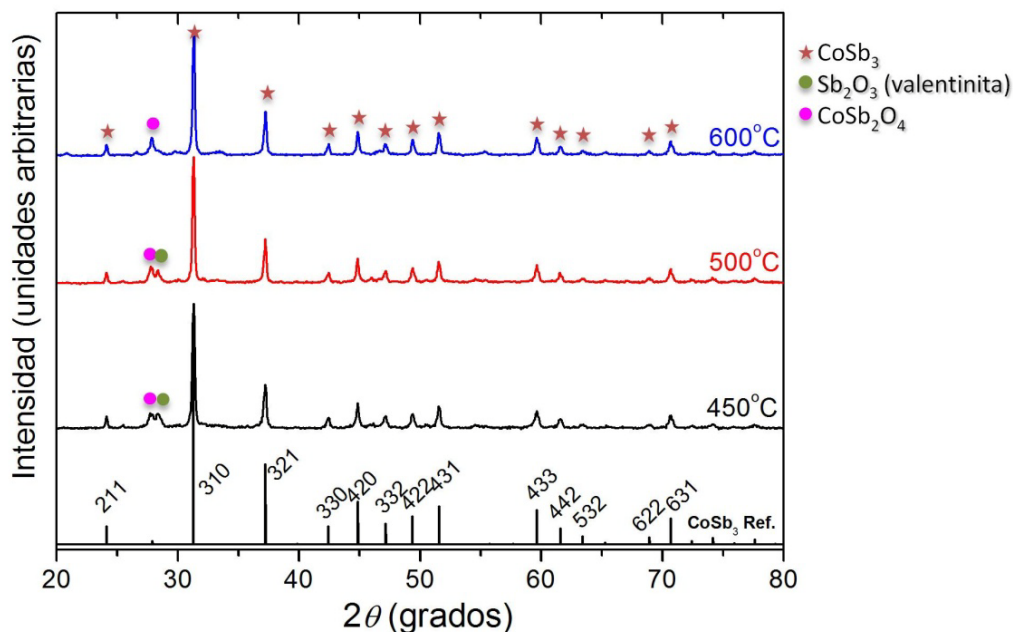


Figura 3.41. Difractogramas de rayos X de las muestras de polvo nanoestructurado $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizado por SPS a diferentes temperaturas.

Sin embargo, el cambio más significativo se observa son las diferencias entre las microestructuras obtenidas a 500 y 600 °C, como se muestra en las micrografías SEM de la Figura 3.42. Estas micrografías fueron tomadas después del pulido metalográfico y el ataque químico con HF 5 % durante 10 segundos, revelando una microestructura en la que se observan dos fases nanoestructuradas diferentes. Esta microestructura es similar a la observada para segregación de fases, si bien la presencia de elementos nanoestructurales dentro de cada fase refleja un proceso diferenciado.

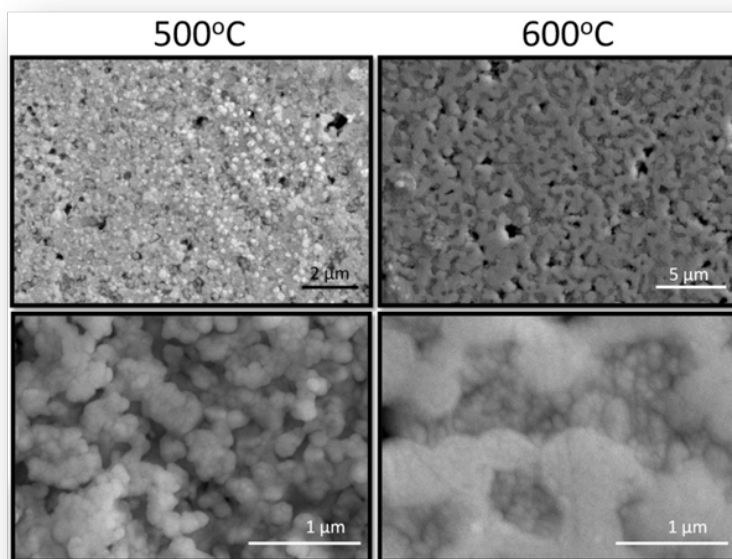


Figura 3.42. Micrografías SEM de las muestras sinterizadas mediante SPS a 500 y 600 °C.

La microestructura obtenida a 600 °C se puede relacionar con una percolación de fases, donde la fase Escuterudita, con un punto de fusión sensiblemente menor que el de las fases de óxidos, y por tanto, es más activa en los procesos de difusión a la temperatura de sinterización seleccionada. Al ser dicha fase mayoritaria y estar asistido el proceso de densificación por la presión ejercida en el molde SPS y la posible descarga de corriente, se observa una densificación del composite a través de la densificación de la fase metálica que da como resultado una estructura percolada de dicha fase metálica. En este sentido la elevada velocidad de calentamiento y el corto tiempo de proceso se suman al efecto limitante del crecimiento que ejercen las regiones de óxidos para la difusión de la fase mayoritaria. De esta forma se logra una fase percolada y nanoestructurada de CoSb_3 .

Analizando mediante microscopía electrónica de barrido en varios puntos del nanocomposite a 600 °C (marcados en azul en la Figura 3.43) se obtuvo el % atómico del cobalto y el antimonio. Aunque se tomaron los puntos en zonas ópticamente diferentes, ciertamente es difícil que la

medida no esté influenciada por el spot de medida, que en este caso tendría un error de aprox. 1 micra. Los puntos 1, 2 y 4 fueron en las zonas de triantimoniuro de cobalto, y el punto 3 en la zona que se consideraría del óxido. Mientras que en los tres anteriores se ve una homogeneidad, siendo la composición promedio de 27 % atómico para el cobalto y 73 % atómico para el antimonio, con un error de ± 4 , en la zona de óxido se observa una mayor proporción de cobalto. Podría estar relacionado con óxidos ternarios donde la proporción Co:Sb es de 1:2.

Por tanto, se observa una pérdida de antimonio por efecto de la temperatura en el SPS, disminuyendo de alrededor del 80 % atómico cuando se analizó el polvo de CoSb_3 por TEM, a 73 % atómico en el nanocomposite una vez sinterizado a 600°C .

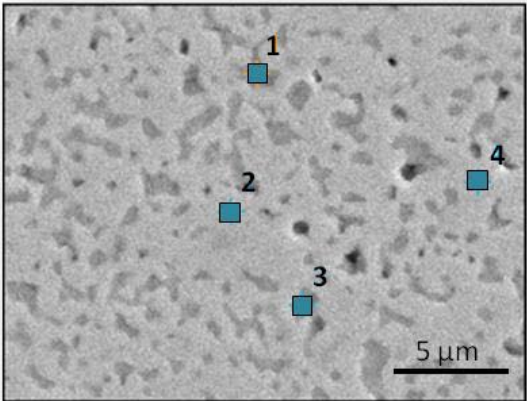


Tabla 3.XVI. % atómico del cobalto y antimonio tomados en cuatro puntos diferentes de la muestra $0_{\text{Co}}/100_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ sinterizada a 600°C , según los análisis EDS.

Atómico % Imagen 25	Co	Sb
CoSb ₃ _pt1	25.15	74.85
CoSb ₃ _pt2	27.97	72.03
CoSb ₃ _pt3	34.05	65.95
CoSb ₃ _pt4	27.83	72.17

Figura 3.43. Micrografía SEM de una muestra $0_{\text{Co}}/100_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ sinterizado por SPS a 600°C y los diferentes puntos marcados en azul donde se ha realizado el análisis atómico de cobalto y antimonio por EDS.

En la Figura 3.44 y 3.45 se muestran las propiedades termoeléctricas para estas muestras, y cómo afecta la temperatura a la zT obtenida finalmente.

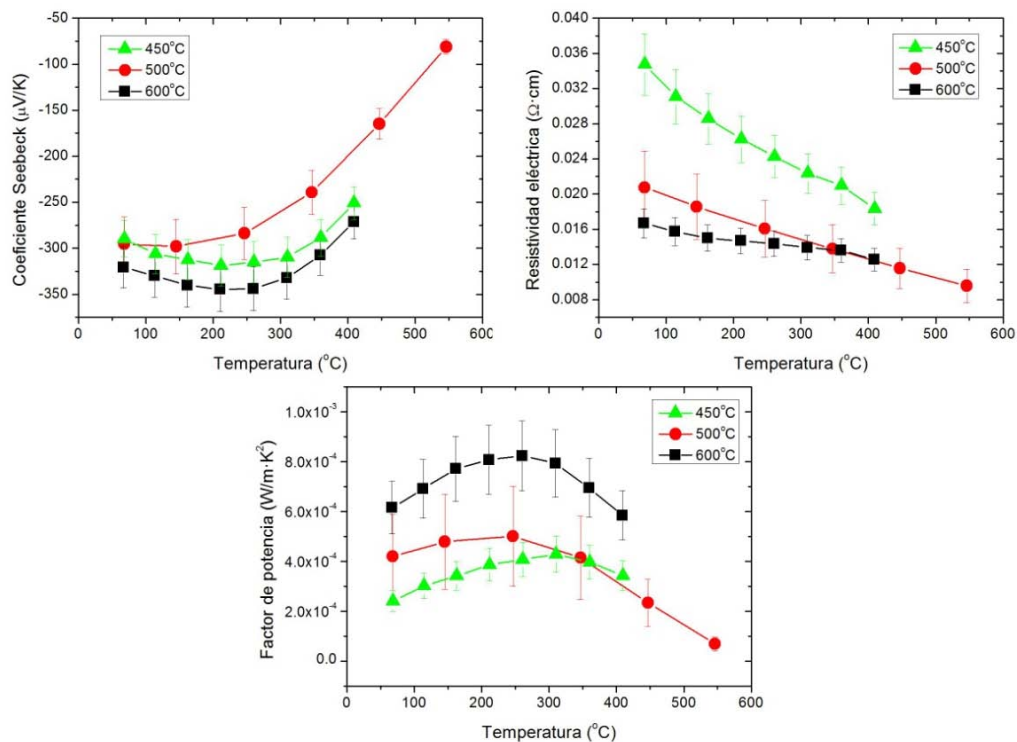


Figura 3.44. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia para la composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizada a las temperaturas 450, 500 y 600 °C durante 5 minutos y 50 MPa.

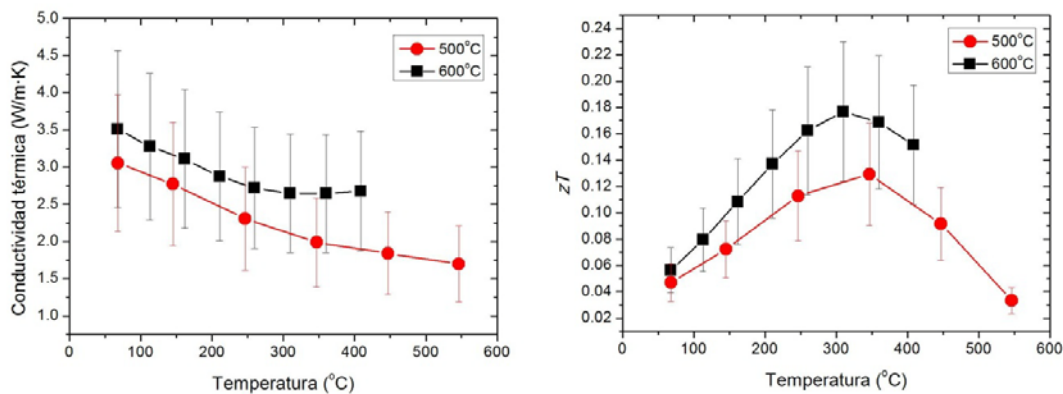


Figura 3.45. Conductividad térmica y figura de mérito (zT) para la composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizada a 500 y 600 °C durante 5 minutos y 50 MPa.

Mientras el coeficiente Seebeck es mayor para las temperaturas de 450 y 600 °C, la mayor resistividad de la muestra sinterizada a 450 °C, seguramente por el tamaño menor de grano que se refleja en un factor de potencia tres veces menor que para la muestra sinterizada a 600 °C. Finalmente, se obtiene un valor de zT similar para 500 y 600 °C, siendo el mejor valor de zT 0.18 a 310 °C para la muestra sinterizada a 600 °C. Este valor es uno de los más altos en la literatura para muestras de CoSb_3 sin dopar [10, 37].

Esta zT se consiguió en gran medida por la baja conductividad térmica obtenida por la microestructura de estas muestras. En la Figura 3.46 se observa la comparación de la muestra compactada a 600 °C con los valores de Liu y *col.*, que utilizaron el mismo método de molienda pero en atmósfera de argón y posterior compactado por SPS a 600 °C [7]. Se observan principalmente diferencias tanto en la resistividad eléctrica, como en el coeficiente Seebeck. El composite del presente estudio presenta una resistividad eléctrica más homogénea en todo el rango de temperaturas, sugiriendo que es un material semiconductor altamente degenerado [44]. El coeficiente Seebeck permanece tipo-n en todo el rango de temperaturas, modificando el composite la conducción intrínseca del CoSb_3 , tipo-p. Finalmente, la conductividad térmica disminuye considerablemente gracias a esta nueva microestructura percolada del nanocomposite, que pasaremos a explicar posteriormente.

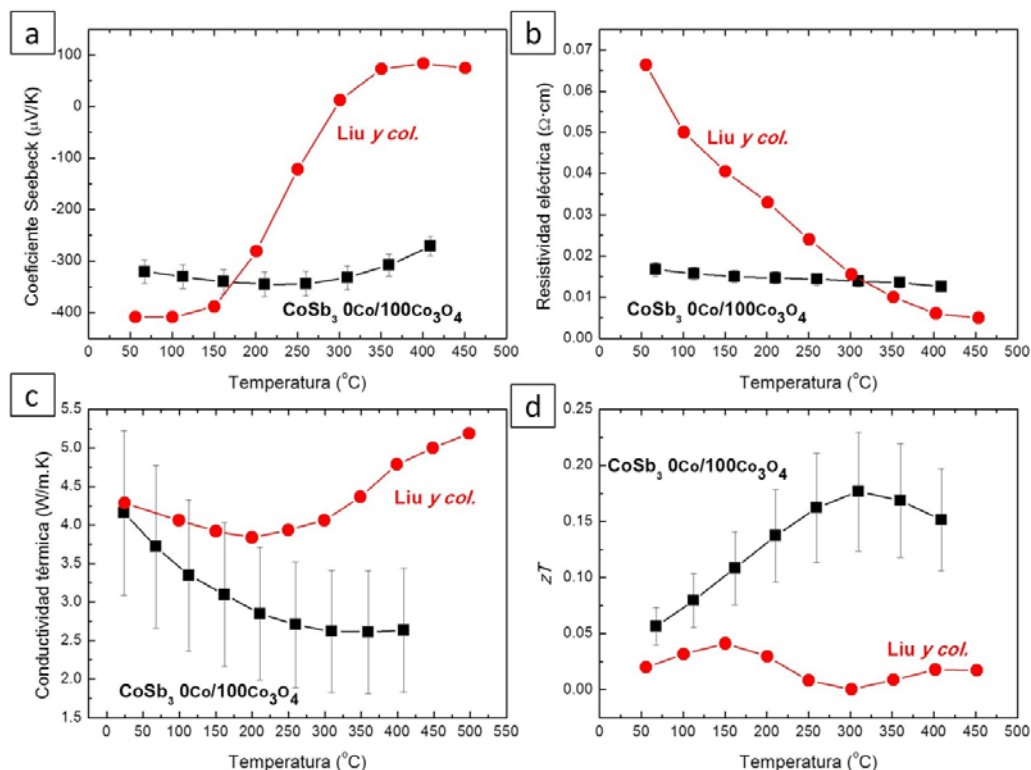


Figura 3.46. Comparación de las propiedades termoeléctricas de la muestra con composición 0Co/100Co₃O₄ sinterizada a 600 °C con los valores bibliográficos de Liu y col. [7].

3.4.2 Optimización de la composición de antimonio

Uno de los grandes problemas en la sinterización del CoSb_3 es la sublimación del antimonio durante el tratamiento térmico en el SPS. Según los análisis por EDS y por datos bibliográficos, se calculó que aproximadamente un 10 % del antimonio podría sublimar durante el SPS. Al añadir un exceso de antimonio en la mezcla de reacción, favorecería la formación de CoSb_3 y evitaría la degradación por sublimación del antimonio del material a CoSb_2 o Sb.

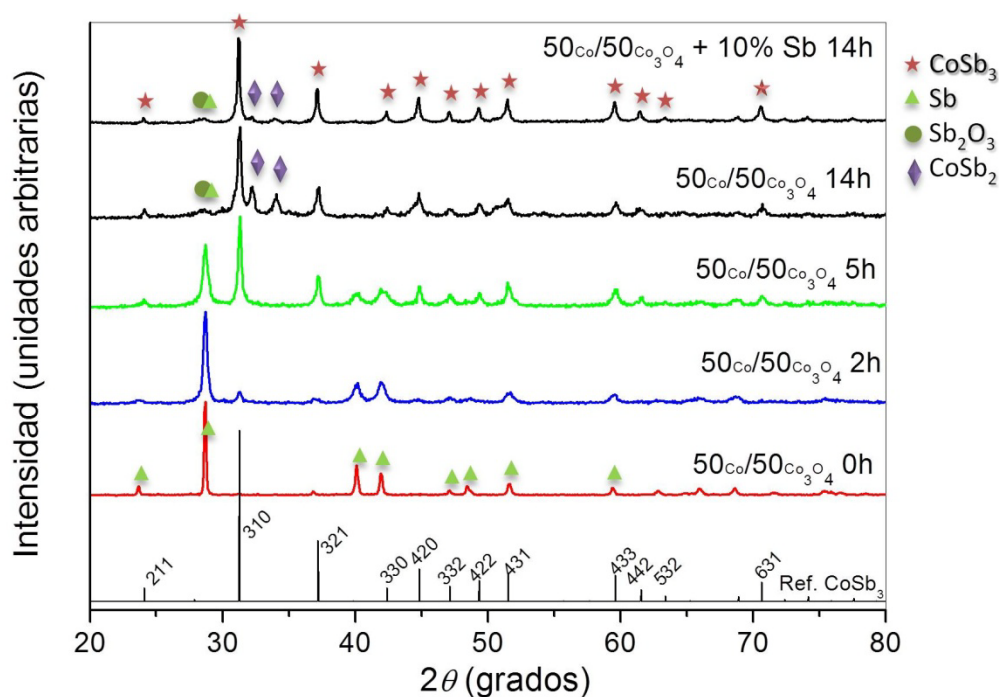


Figura 3.47. Difractogramas de rayos X de la evolución de la molienda con composición 50Co/50Co₃O₄ a las 0, 2, 5 y 14 horas, y la comparación introduciendo un 10 % de exceso de antimonio.

En la Figura 3.47 se observa una notable reducción de la formación de CoSb₂ por descomposición del CoSb₃, debido a que el antimonio remanente reaccionaría con esta fase revirtiendo nuevamente en CoSb₃.

En la Figura 3.48 se hace una relación entre las propiedades termoeléctricas de la muestra de composición 50Co/50Co₃O₄ sin el exceso de antimonio y con el 10 % de exceso.

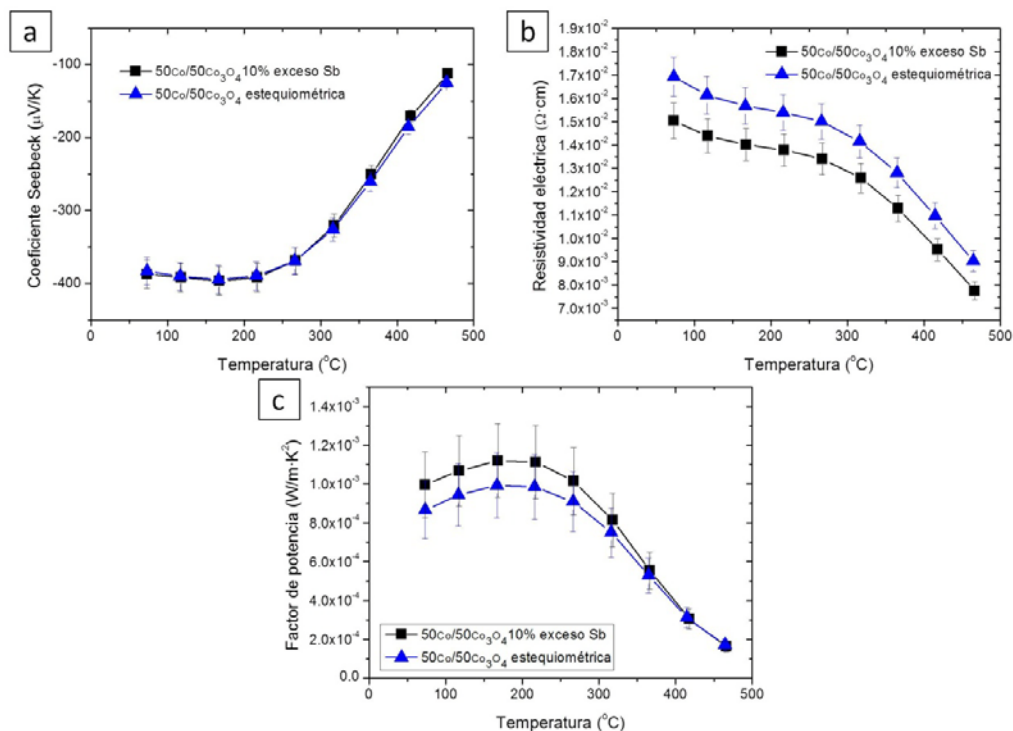


Figura 3.48. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras de composición 50Co/50Co₃O₄ estequiométrica y con un 10 % de exceso de antimonio.

El exceso de antimonio redundará en una resistividad eléctrica menor, que mejora el factor de potencia. Por tanto, las siguientes muestras se realizaron siempre con este exceso de antimonio.

3.4.3 Reproducibilidad y estabilidad de las muestras

Un factor muy importante a la hora de transferir este proceso de síntesis a la industria es la evaluación tanto de la reproducibilidad como de la estabilidad de las muestras.

Para ello se realizaron varias moliendas en las mismas condiciones, siendo cada lote de 10 gramos con composición 0Co/100Co₃O₄, y se analizaron sus difractogramas de rayos X (Figura 3.49).

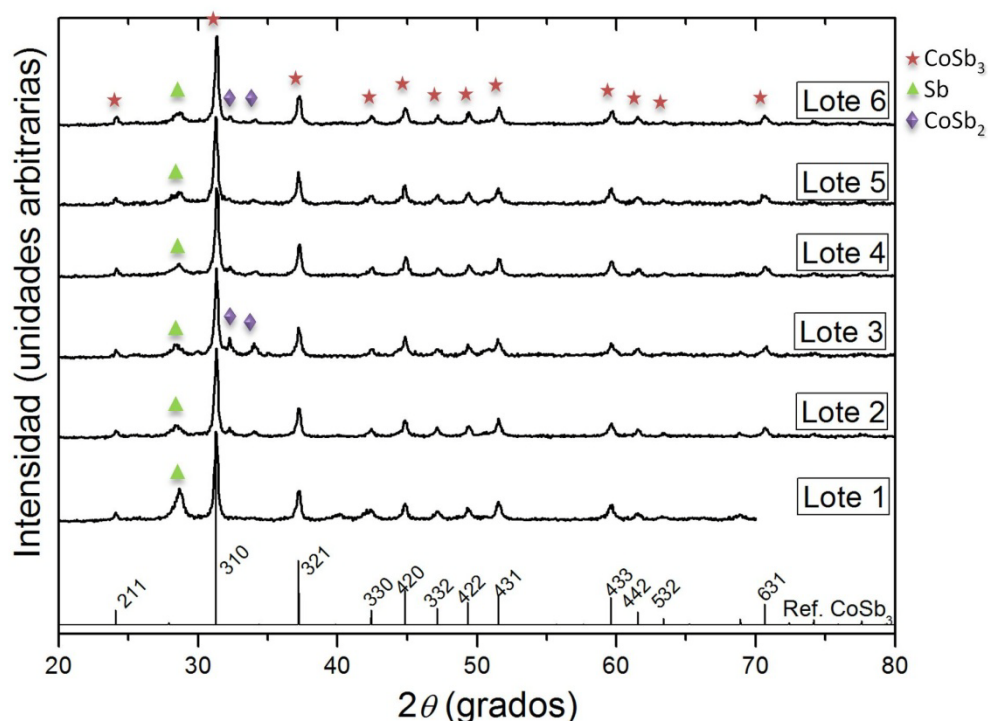


Figura 3.49. Difractogramas de rayos X de diferentes lotes de polvo en las mismas condiciones de molienda con composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$

Para todas las moliendas se escogió un tiempo de 14 horas, a 300 rpm. Sin embargo, parece que en algunas moliendas la reacción hubiera avanzado más que en otras, observándose menor intensidad en el pico a 28.6° del antimonio cuando ha comenzado la degradación de la fase CoSb_3 a CoSb_2 . En principio, este aspecto no debería producir una diferencia muy grande en las propiedades termoeléctricas finales, ya que a 600°C y en atmósfera de argón, la fase CoSb_2 revierte nuevamente en CoSb_3 y parte del antimonio remanente del polvo reacciona para dar CoSb_3 .

En la Figura 3.50 se muestra el coeficiente Seebeck, la resistividad eléctrica y el factor de potencia de dos lotes de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, así como la desviación en el factor de potencia de ambas muestras. Las condiciones de sinterización en el SPS fueron 600°C , 15 minutos y 50 MPa. Se puede concluir de la figura que las muestras son bastante reproducibles, solapándose los valores de error del coeficiente Seebeck y de la resistividad

eléctrica. En el factor de potencia existe una desviación siempre menor al 8 %.

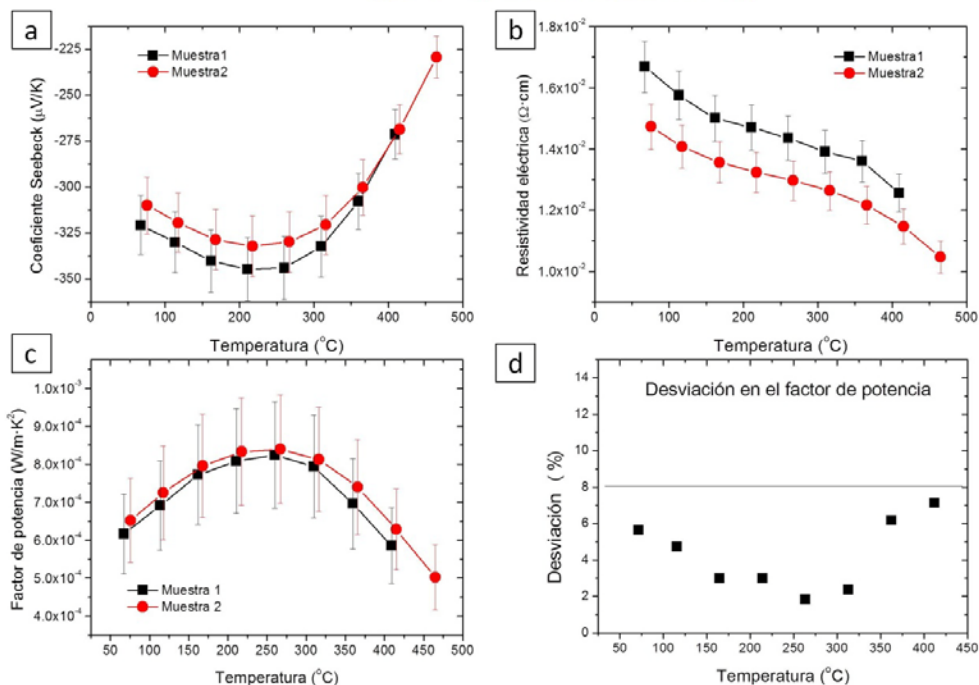


Figura 3.50. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras 1 y 2, ambas de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ y realizadas en las mismas condiciones de molienda (14 h, 300 rpm, CW) y sinterización por SPS (600 $^{\circ}\text{C}$, 15 min; 120 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 50 MPa).

La misma muestra 1 se tomó como referencia para observar la estabilidad del composite con respecto al tiempo. Después de tres meses al aire se volvieron a realizar las medidas de coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia en atmósfera de argón, y para esta medida la muestra fue sometida a cuatro rampas de calentamiento y enfriamiento para observar el comportamiento respecto al ciclado en temperatura (Figura 3.51).

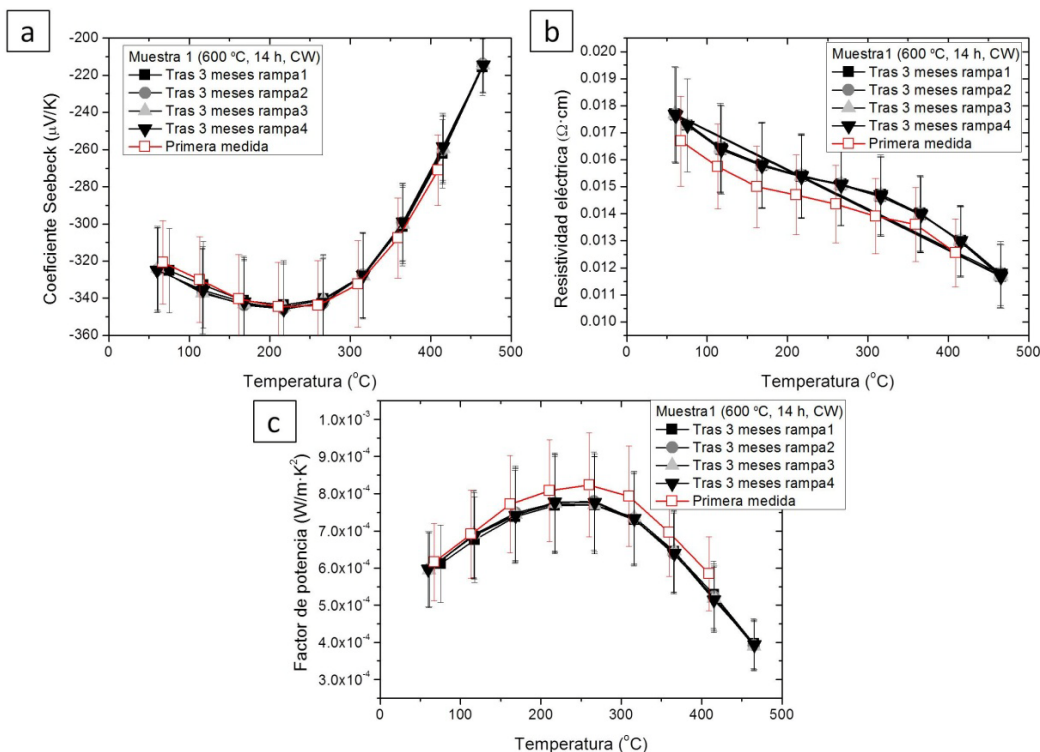


Figura 3.51. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de la muestra 1 (CW, 600 °C, 15 min; 120 °C/min; 50 MPa) después de tres meses al aire, y las medidas de los cuatro ciclos de calentamiento/enfriamiento.

Se observa un ligero aumento de la resistividad eléctrica después de tres meses, pero siempre dentro del error de medida, y una gran estabilidad respecto al ciclado calentamiento/enfriamiento.

3.4.4 Medida de la anisotropía de los pellets

Una medida importante para las propiedades de transporte de los materiales termoeléctricos es la anisotropía. Aunque la estructura cristalina de la Escuterudita es isótropa, es de esperar por el método de sinterización cierta anisotropía. Esto es debido a la presión uniaxial y la temperatura aplicada sobre el polvo durante la sinterización, rompiendo la simetría.

También otro aspecto a tener en cuenta es el método de llenado del molde de grafito utilizado para obtener el disco: distribución de polvos

uniforme, con tamaño de partícula similar y ejerciendo la misma presión manual a la hora de colocar los pistones. (Figura 3.52)

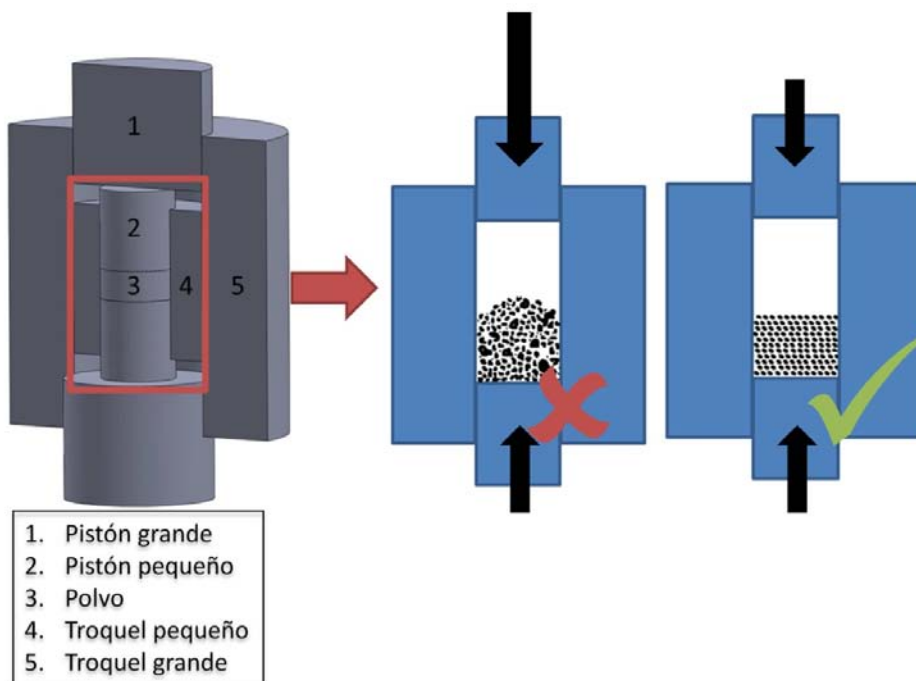


Figura 3.52. Método de llenado del troquel de grafito en el SPS [45].

El estudio de las propiedades termoeléctricas para medir la anisotropía así como la homogeneidad de las propiedades de transporte en toda la muestra se realizó sobre una muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizada a 450°C durante 5 minutos, con una rampa de $120^\circ\text{C}/\text{min}$ y una presión de 50 MPa. Para ello, se cortó medio pellet de diámetro 20 mm x 2 mm de altura por la mitad, y esta mitad en quince cubos de medida $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$. Cada cubo y posición fueron marcadas para las posteriores medidas (Figura 3.53).



Figura 3.53. Fotografía mostrando medio disco de la muestra sinterizada mediante SPS de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (CW, SPS 450 °C, 5 min; 120 °C/min; 50 MPa) cortado en 15 cubos de tamaño $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$.

Las medidas de la anisotropía en la resistividad eléctrica se realizaron con un equipo fabricado en Fraunhofer Institut (Freiburg, Alemania) llamado IPM-ZTMeter, mientras que las medidas del coeficiente Seebeck fueron realizadas en el National Physical Laboratory, NPL (Londres, Gran Bretaña).

Medida de la anisotropía del coeficiente Seebeck

En la Figura 3.54 se muestra la configuración del equipo de medida del coeficiente Seebeck que utilizaron en el NPL.

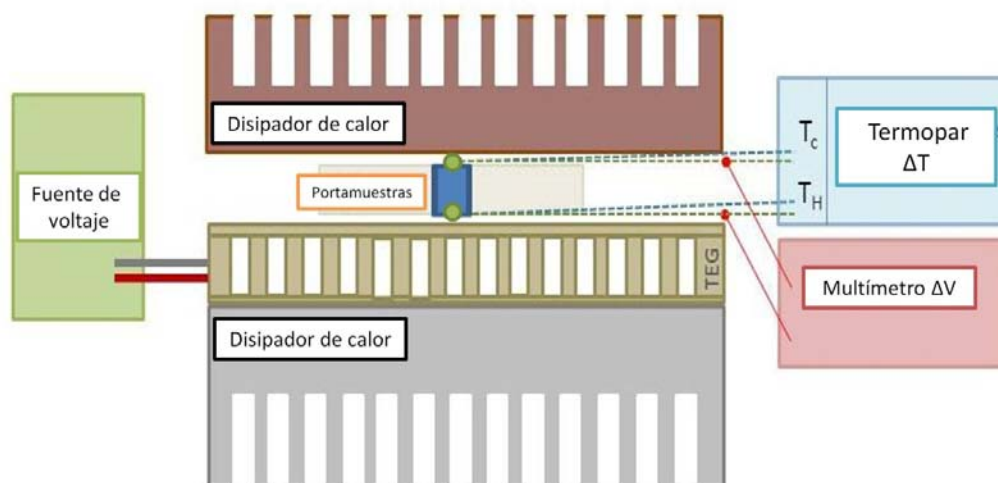


Figura 3.54. Configuración del equipo de medida del coeficiente Seebeck de un cubo de dimensiones $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ en el NPL.

Cada uno de los quince cubos fue introducido en el hueco del portamuestras, comprobando los contactos entre la muestra y los termopares, haciéndose la medida en las 6 caras del cubo. Para cada medida se realizó un promedio de diez valores diferentes. Los valores de ΔT estuvieron en el rango entre 50 y 70 grados.

En la Tabla 3.XVII se muestran los resultados para el cubo marcado como 3 para los seis lados del cubo.

Tabla 3.XVII. Valores del coeficiente Seebeck para los seis lados del cubo marcado como 3.

Orientación Cubo 3	Media de S ($\mu\text{V/K}$)
Cara de abajo	-290.27
Cara de arriba	-289.26
Lado derecho	-292.41
Lado izquierdo	-289.82
Cara de atrás	-298.21
Cara de enfrente	-291.21

El coeficiente Seebeck resulta bastante isótropo, siendo el coeficiente promedio de todas las direcciones $-292 \pm 4 \mu\text{V/K}$.

Se realizó el mismo procedimiento para los quince cubos, calculando el Seebeck promedio para cada uno de ellos (Figura 3.55).

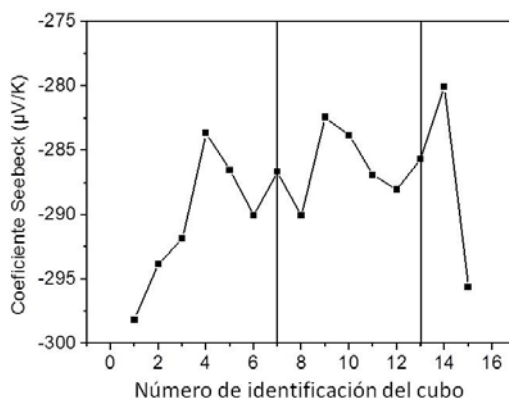


Figura 3.55. Coeficiente Seebeck promedio de todas las direcciones de los 15 cubos de $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ cortados de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450°C , 5min; 120°C/min ; 50 MPa).

El valor promedio de todos los cubos es $-288.23 \mu\text{V/K}$, el cual concuerda con el valor obtenido en el equipo Linseis LSR-3 del IMM-CSIC (Figura 37). La variación del coeficiente Seebeck es menor del 7 %, el cual está en el rango de error de medida del 10 %, por lo que se puede afirmar que no se detectó anisotropía en el coeficiente Seebeck de la muestra.

Este resultado se corroboró también mediante medidas con un microscopio Seebeck de la empresa PANCO de la sección transversal de dos muestras diferentes, presentando una alta homogeneidad (Figura 3.56).

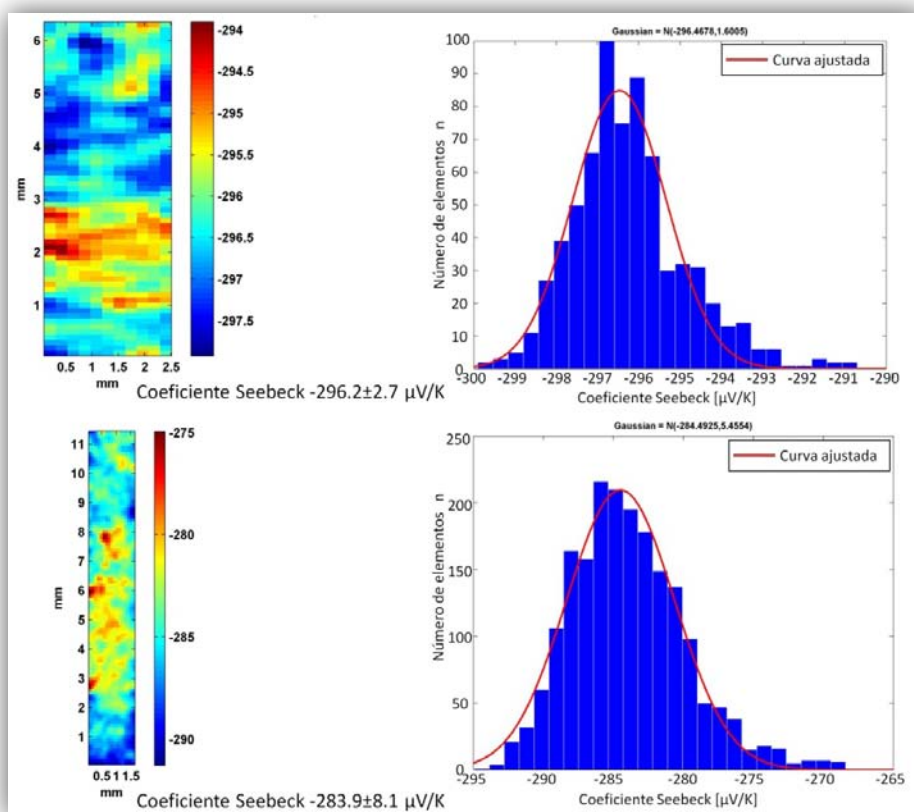


Figura 3.56. Sección transversal de dos muestras de CoSb_3 y las medidas del coeficiente Seebeck mediante un microscopio Seebeck.

Medida de la anisotropía de la conductividad eléctrica

Las medidas de la anisotropía de la conductividad eléctrica fueron realizadas por un nuevo método en el Fraunhofer Institut, descrito en la referencia [46]. El principio de la medida está basado en el método de Van der Pauw (VdP) pero se extiende a muestras tridimensionales (3D-VdP).

Para realizar las medidas, se marcaron los ocho vértices del cubo, de manera que se pueda obtener información sobre la anisotropía de la conductividad eléctrica mediante las medidas de las resistencias señalizadas en la Figura 3.57.

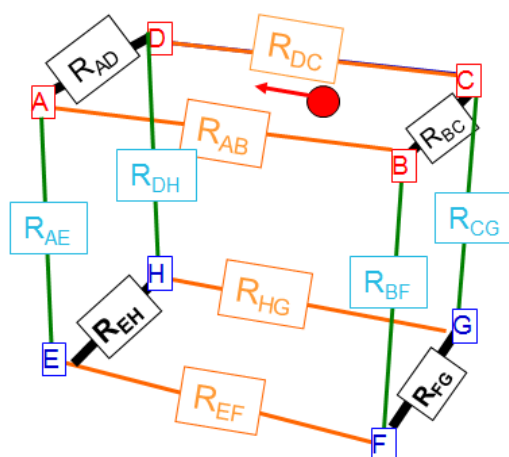


Figura 3.57. Etiquetado de los vértices del cubo y las resistencias medidas por el método 3D-VdP.

Independientemente de la forma y la anisotropía de la muestra, las doce resistencias que se observan en la Figura 3.56 se pueden reducir a tres resistencias independientes: naranja, azul y negro.

Si el material es isotrópico en el plano ABCD, las resistencias marcadas como negro y naranja deberían ser iguales, por tanto, las medidas de ambas resistencias deberían ser suficientes para obtener la anisotropía de la muestra.

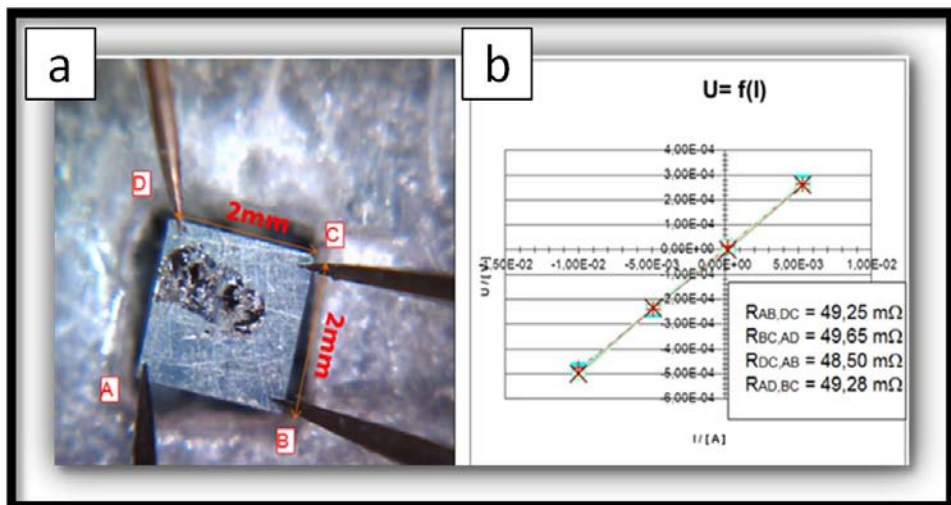


Figura 3.58. (a) Fotografía de un cubo en el ensayo de resistividad en el plano ABCD; (b) Resistencia medida en el plano ABCD, perpendicular a la dirección de sinterización de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450°C , 5 min; $120^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa).

Se puede observar en la Figura 54 que la conductividad eléctrica es isótropa en el plano ABCD, ya que las resistencias marcadas en negro y naranja son iguales.

Se realizaron también las medidas en la dirección de sinterización, en el plano CDGH, rotando el cubo 90° con respecto al plano anterior.

Sin embargo, en este plano, las cuatro curvas características tienen dos pendientes diferentes, lo cual prueba que es ligeramente anisotrópico (Figura 3.59).

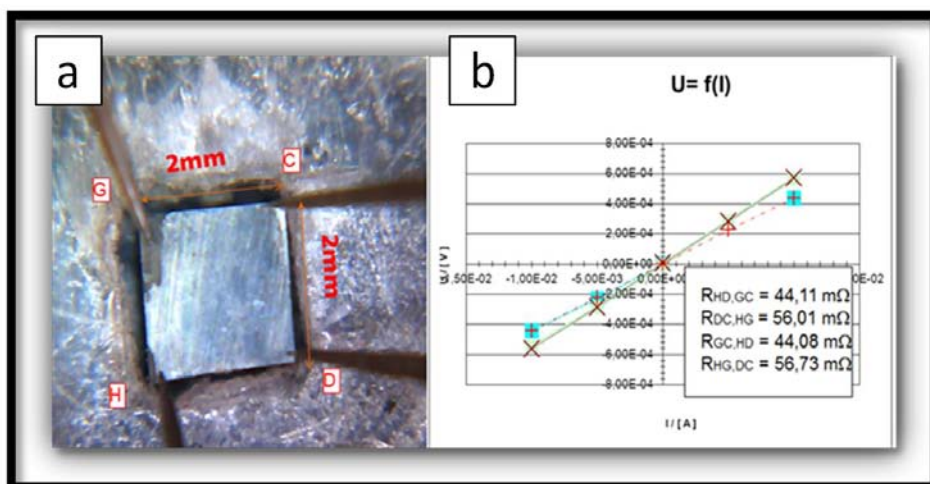


Figura 3.59. (a) Fotografía de un cubo en el ensayo de resistividad en el plano CDGH; (b) Resistencias medidas en el plano CDGH, paralelo a la dirección de sinterización.

Realizando las medidas de ambos planos ABCD (perpendicular a la dirección de sinterización), y CDGH (a lo largo de la dirección de sinterización) para los quince cubos, se obtuvo la Figura 3.60.

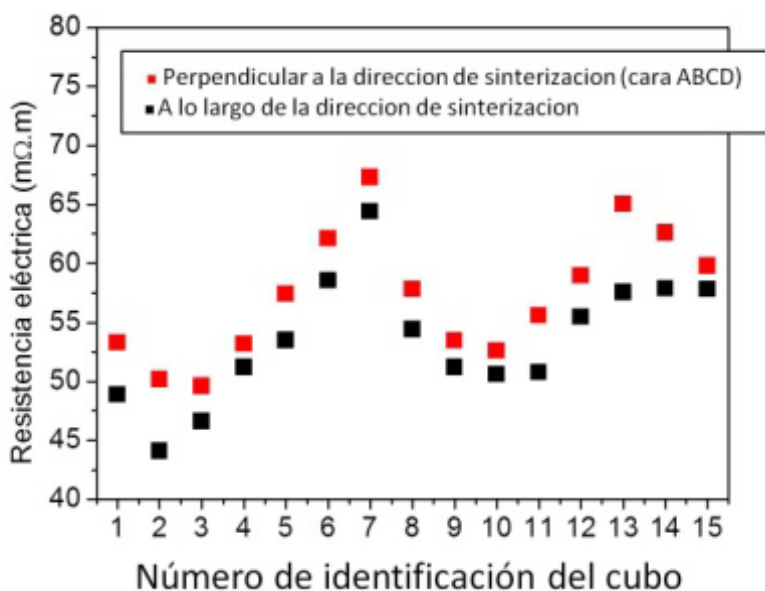


Figura 3.60. Resistencia medida en los quince cubos de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450 °C, 5 min; 120 °C/min; 50 MPa) [46].

Se observa cómo la resistencia es menor en todos los casos a lo largo de la dirección de sinterización, así como la inhomogeneidad de las medidas dependiendo del lugar del cubo dentro del disco original, coincidiendo las variaciones con los cubos que se sitúan más cerca de los bordes del disco.

Usando un modelo numérico escrito en COMSOL MULTIPHISICS se obtuvo la conductividad eléctrica a lo largo de la dirección de sinterización y perpendicular a ésta (Figura 3.61).

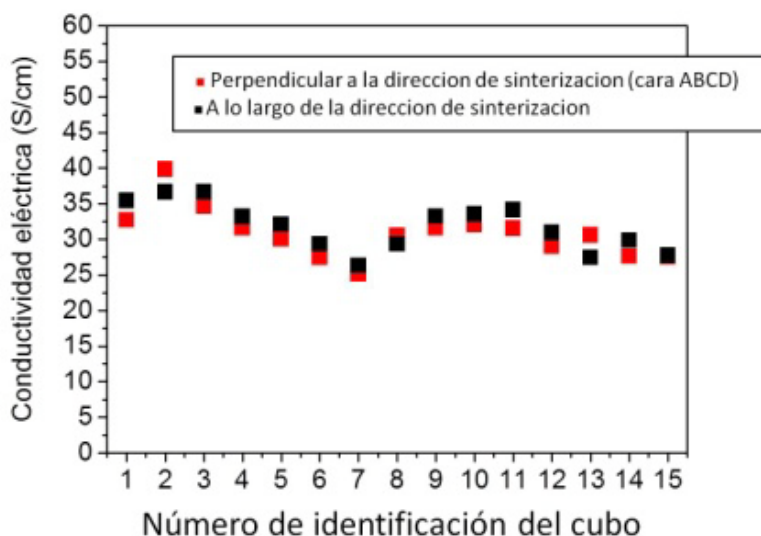


Figura 3.61. Anisotropía e inhomogeneidad de la conductividad eléctrica de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450°C , 5min; $120^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa) medido con el método 3D-VdP [46].

Los resultados de la Figura 57 indican una inhomogeneidad de la conductividad eléctrica, de hasta el 60 %, por lo que se puede concluir que existe una ligera anisotropía con una conductividad eléctrica mayor a lo largo de la dirección de sinterización y en el medio de la muestra.

Aunque esta pequeña anisotropía debida a la dirección de sinterización no es evitable, se debe cuidar el método de rellenar el molde

de grafito del SPS, para evitar estas inhomogeneidades en los extremos del disco.

La medida de la conductividad eléctrica concuerda con el valor obtenido en el equipo Linseis LSR-3 del IMM-CSIC (Figura 3.46).

3.4.5 Caracterización y medidas termoeléctricas de las muestras por SPS

Finalmente, se realizó todo el estudio de caracterización sobre las muestras de diferentes concentraciones iniciales de Co_3O_4 compactadas a 500 y 600 °C.

En las siguientes figuras se muestra la caracterización estructural de las muestras con concentración inicial de partida de Co respecto al Co_3O_4 de $0_{\text{Co}}/100_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, $25_{\text{Co}}/75_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, $50_{\text{Co}}/50_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, $75_{\text{Co}}/25_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ y $100_{\text{Co}}/0_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, sinterizadas a 500 °C (Figura 3.62) y 600 °C (Figura 3.63).

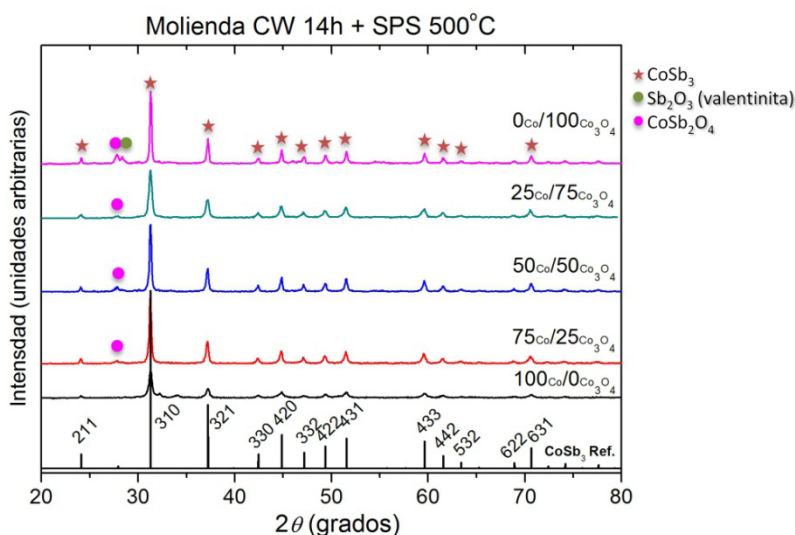


Figura 3.62. Comparación de los difractogramas de Rayos X de las moliendas utilizando diferentes proporciones de Co_3O_4 de partida (14 h, CW) sinterizadas en el SPS a 500 °C, 15 min; 120 °C/min; 50 MPa.

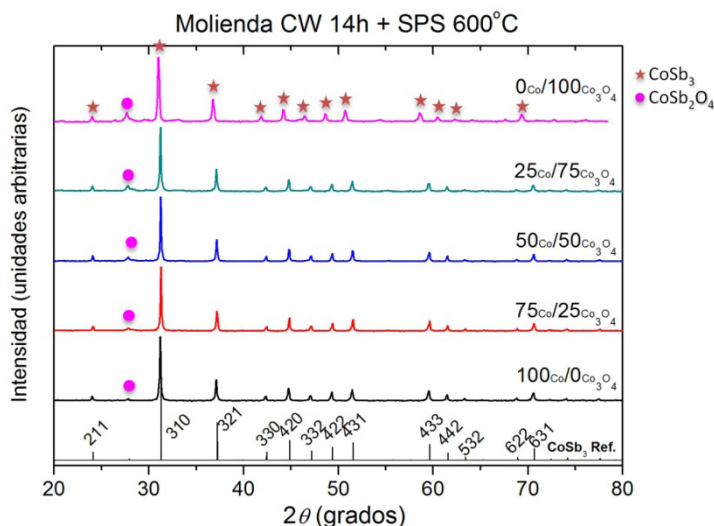


Figura 3.63. Comparación de los difractogramas de Rayos X de las moliendas utilizando diferentes proporciones de Co_3O_4 de partida (14 h, CW) sinterizadas en el SPS a 600°C , 15 min; $120^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa.

En ambas moliendas se observa un leve desplazamiento del pico de difracción de fases óxido a menores valores 2θ s, teniendo el máximo de intensidad ente 27.8 - $27.9^\circ 2\theta$. Esta región se relaciona más con el óxido ternario CoSb_2O_4 (JCPDS 01-080-8425), aunque es posible la existencia del pico de difracción de Sb_2O_3 a $28.4^\circ 2\theta$ solapando con el de CoSb_2O_4 más intenso. Comparando con el polvo inicial de molienda (Figura 2b), donde las fases encontradas fueron CoSb_3 , CoSb_2 y el pico de difracción más intenso del Sb_2O_3 , sugiere que la fase CoSb_2 ha revertido transformándose en CoSb_3 , y el Sb_2O_3 a altas temperaturas se ha transformado en un compuesto más estable como es el óxido ternario. Sin embargo, a 500°C , se observa en la muestra $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ ambos picos de difracción del Sb_2O_3 y del CoSb_2O_4 bien diferenciados.

Igual que en el polvo de síntesis se evaluó el % de óxidos presente mediante la relación de la intensidad del pico de difracción más intenso ($28.4^\circ 2\theta$) con respecto a la suma de las intensidades de los picos de difracción a 28.4° y $31.3^\circ 2\theta$, mediante la ecuación $D = [I(28.4^\circ 2\theta) / (I(28.4^\circ 2\theta) + I(31.3^\circ 2\theta))] \cdot 100$, en las figuras 60 y 61 se hace un estudio similar pero con respecto al pico de difracción a $27.9^\circ 2\theta$ (2 1 1), relacionado con el óxido

ternario CoSb_2O_4 , frente al % de óxido de cobalto introducido en peso con respecto a la mezcla final.

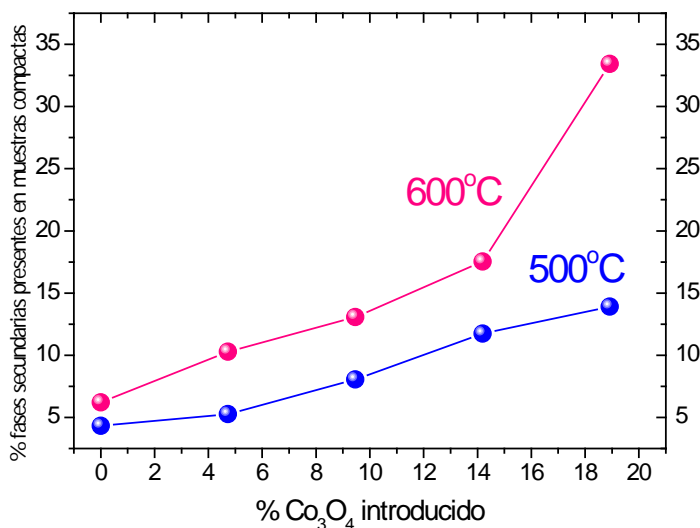


Figura 3.64. Representación del % de fases secundarias presentes en las muestras compactas a 500 °C (azul) y 600 °C (rosa), obtenido de la relación de intensidades entre los máximos de difracción a $27.9^\circ 2\theta$ (posiblemente CoSb_2O_4) y del CoSb_3 ($31.3^\circ 2\theta$) frente al % de óxido de cobalto introducido en la mezcla de reacción.

Comparando ambas temperaturas, se observa que en las muestras donde todos los reactivos se introducen como metales, el % de óxido final en el composite es similar (4-6 %) tanto para muestras sinterizadas a 500 °C como a 600 °C. Al ir introduciendo Co_3O_4 en la mezcla inicial, la proporción de fases secundarias aumenta en las muestras sinterizadas a 600 °C, aunque mantiene una relación lineal similar a las muestras sinterizadas a 500 °C excepto en la última muestra, donde a 600 °C se observa un aumento en la proporción porcentual de óxidos casi tres veces mayor que en la muestra sinterizada a 500 °C. Esto puede ser debido a que a estas temperaturas se favorece la reacción del CoSb_3 con el oxígeno remanente en la mezcla para formar la fase ternaria CoSb_2O_4 [35].

Para corroborar el contenido de óxidos en nuestras muestras, se hizo un análisis de imagen con el programa ImageJ® a las imágenes ópticas obtenidas de las diferentes composiciones $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $25\text{Co}/75\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$, $75\text{Co}/25\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$. Debido a las diferencias en el brillo entre las fases óxidas y la fase CoSb_3 , es posible hacer un cálculo aproximado de la cantidad de fase óxido presente en el composite. En la Figura 3.65 se muestran las imágenes ópticas de las muestras con diferente composición y sus análisis por ImageJ®, y en la Figura 3.66 la relación entre la fase óxido encontrada y la cantidad de Co_3O_4 introducido durante la molienda.

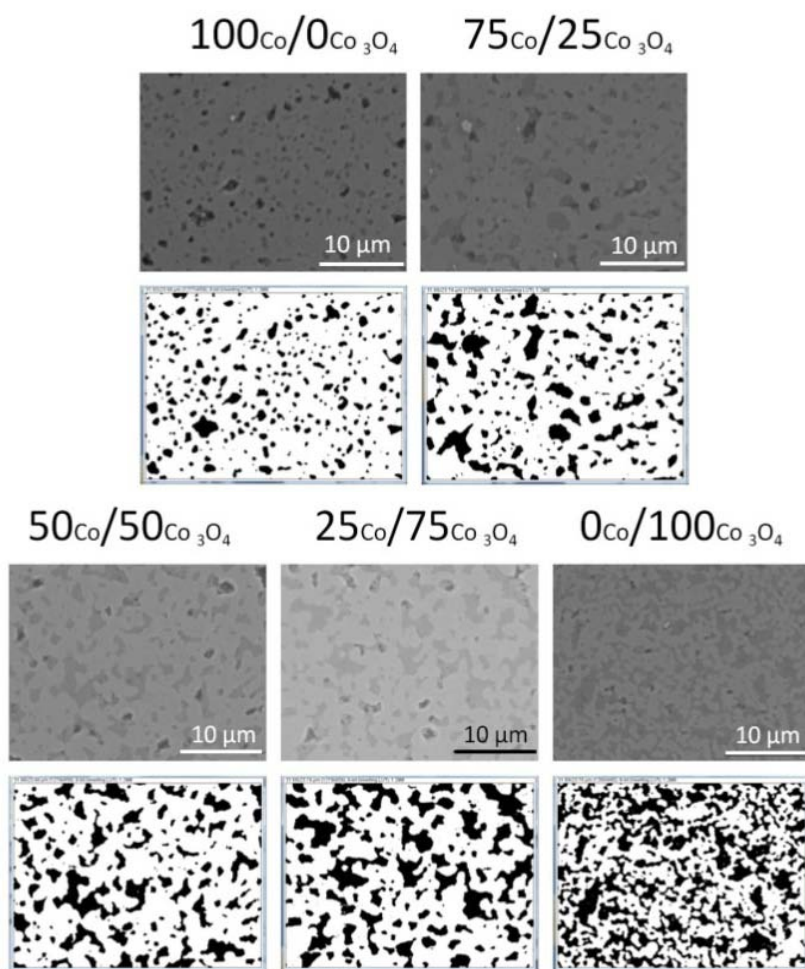


Figura 3.65. Imágenes ópticas de las diferentes composiciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y su tratamiento de imagen mediante el software ImageJ®.

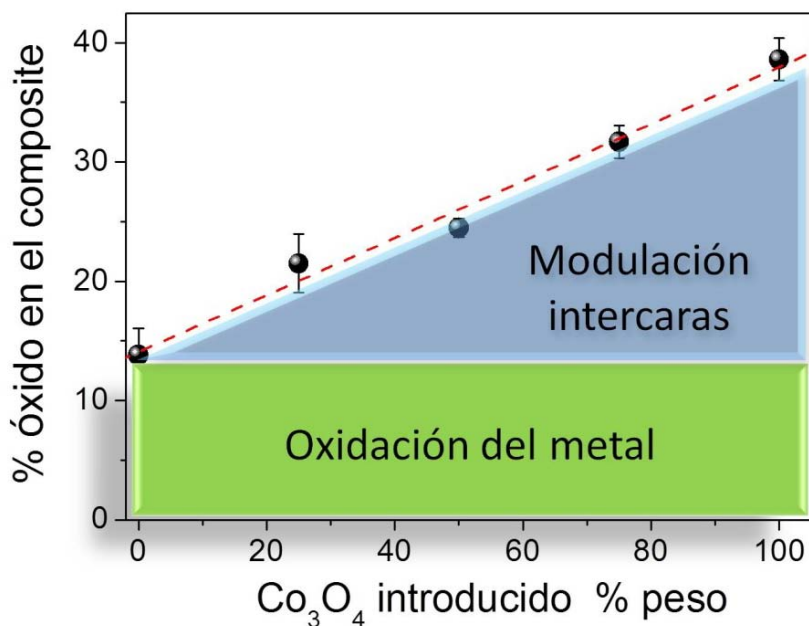


Figura 3.66. Relación del área de óxidos encontrada en el composite con el análisis de imágenes mediante el software ImageJ® con respecto al % de Co_3O_4 introducido en la mezcla de reacción inicial.

Para obtener los datos de la Figura 3.66, se tomaron varias imágenes ópticas de cada concentración y se calculó el % de fase óxido para cada uno de ellos, realizándose un promedio con un error de entre $\pm 2-4$ %.

Se observa una relación lineal entre la fase de óxido en el material compactado y la cantidad de óxido introducido durante la molienda, por lo que se podría ser un método para obtener materiales composites modificando sus propiedades y composición según las necesidades finales.

Si comparamos los datos de las Figuras 3.64 (datos a 600°C) y 3.66 (Tabla 3.XVIII), se observa como a medida que se aumenta la concentración de Co_3O_4 inicial de la mezcla, la proporción de CoSb_2O_4 con respecto al % total de óxidos aumenta, siendo la fase óxida mayoritaria en el composite de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$.

Tabla 3.XVIII. Comparación de los datos obtenidos en las Figuras 61 y 63

% Co_3O_4 inicial	% CoSb_2O_4 en el composite	% óxido total en el composite
0	6.2	13.8
4.73	10.3	21.5
9.46	13.1	24.5
14.19	17.5	31.7
18.92	33.4	38.6

Esta segregación de fases observada en las imágenes ópticas fue corroborada mediante medidas de AFM-conductivo. Al aplicar un voltaje mediante una punta conductora en contacto con la superficie de la muestra, se obtiene un mapa de corriente de la superficie del material. En la Figura 3.67 se observa la imagen topográfica y el mapa de corriente de una muestra compactada a 600 °C de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenido con un voltaje de 100 mV y una ganancia de 1000 nA/V. Las zonas que ópticamente se observaban más brillantes son zonas conductoras, mientras que aquellas más opacas no conducen. La corriente fluye mayoritariamente a través de la fase CoSb_3 , demostrándose la percolación de esta fase.

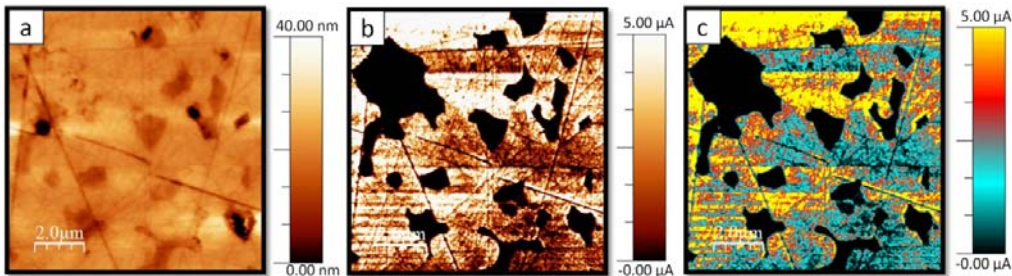


Figura 3.67. (a) Imagen topográfica; (b) y (c) mapas de corriente tomados mediante AFM-conductivo de la muestra de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ con un 10 % de exceso de antimonio y sinterizada a 600 °C.

Saturando la muestra al aplicar un voltaje de -2 V, se obtuvieron mapas de corriente con un contraste entre las zonas conductoras/no conductoras más marcado, con zonas blancas (fase no conductora) y zonas negras (fase conductora). Con estas imágenes se calculó también el % de

fase no conductora del composite, obteniéndose un valor de 18.2 %. Este valor es bajo comparado con la estimación obtenida mediante las imágenes ópticas. Esta segregación de fases fue también confirmada mediante espectroscopia Raman.

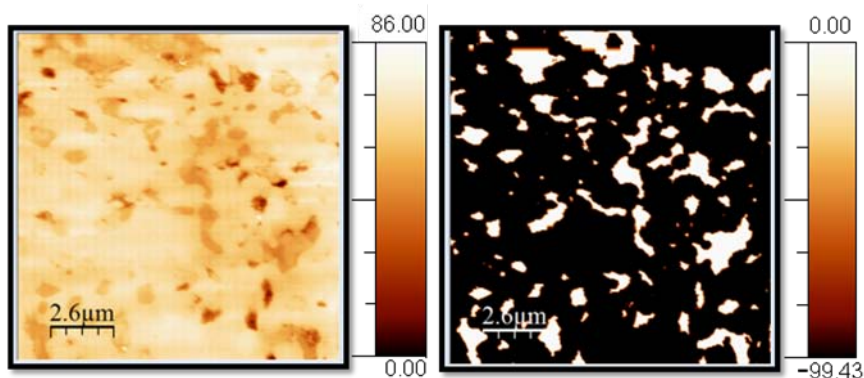


Figura 3.68. Imagen topográfica y mapa de corriente con un voltaje aplicado de -2 V obtenido mediante AFM-Conductivo en la muestra de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ con un 10 % de exceso de antimonio y sinterizada a 600°C .

En la Figura 3.68 se analizaban los espectros Raman del polvo previamente a la sinterización mediante SPS. Una de las observaciones más importantes era la reacción parcial que tenía lugar al partir de óxido de cobalto, encontrando restos de los reactivos de partida Sb y Co_3O_4 . Al disminuir el óxido de cobalto de partida en la reacción, la reacción más favorable termodinámicamente que sería la formación del óxido ternario CoSb_2O_4 , se daría completamente, obteniéndose el óxido ternario y óxido de antimonio.

Al realizar la compactación a 600°C , 15 minutos y 50 MPa, la primera observación es la aparición del óxido ternario en todo el rango de concentraciones. Sin embargo, mientras que en el polvo la muestra de concentración $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ era la que parecía tener mayor proporción de CoSb_2O_4 , en la muestra compacta se observa menor proporción en comparación con las otras concentraciones, y en su lugar aparece una fase desconocida con un modo intenso para desplazamientos Raman a 888 cm^{-1} . En todas las muestras se observan como fases mayoritarias el CoSb_3 , el

óxido ternario CoSb_2O_4 y el óxido de antimonio, sea en la forma senarmonita como la forma valentinita (Figura 3.69, Tabla 3.XIX).

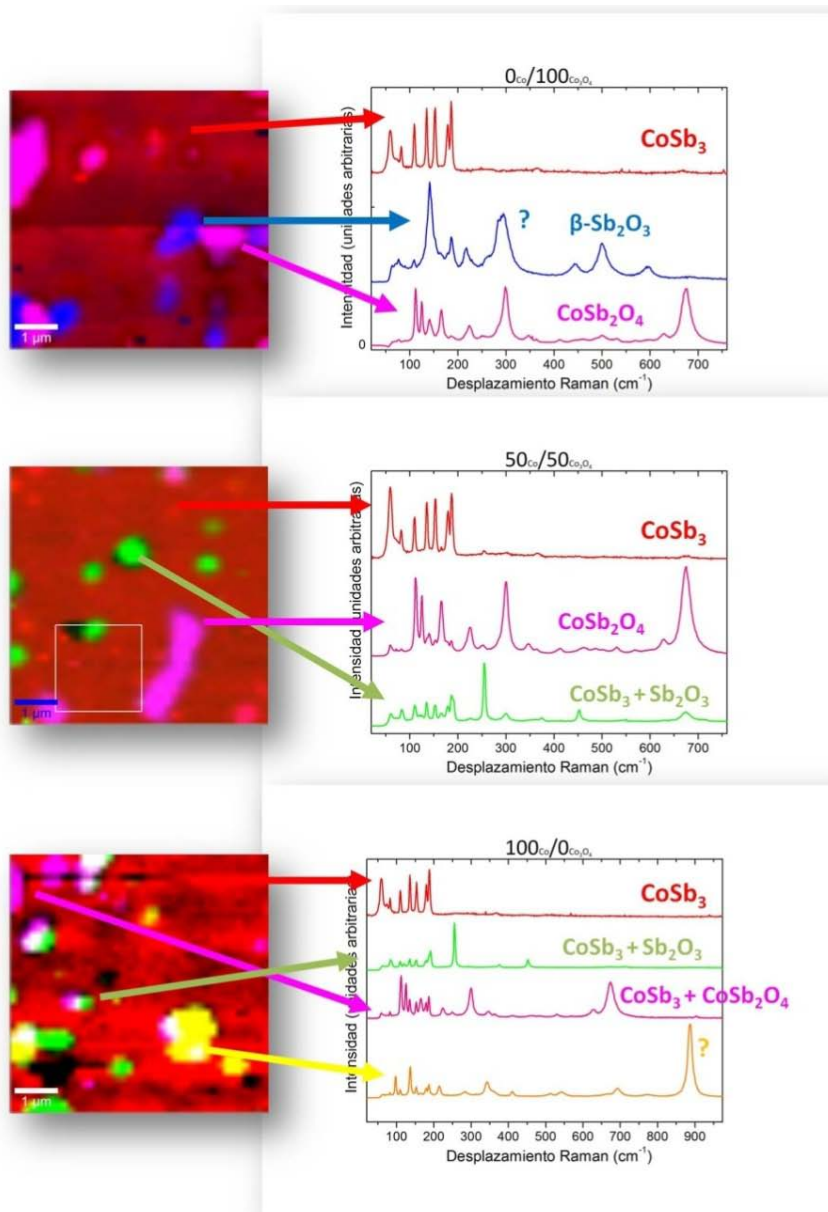


Figura 3.69. Imágenes Raman de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ de las muestras compactadas a 600°C y 15 minutos con concentraciones $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ junto con los respectivos espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación.

Tabla 3.XIX. Modos de vibración de los diferentes compuestos encontrados en el polvo: CoSb_2O_4 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [31], y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [39] y su comparación con los modos teóricos. La notación se ha sustituido por X/Y, siendo X la introducción de cobalto metálico e Y óxido de cobalto ($\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$). Donde Exp. y Teó. Significan experimental y teórico, respectivamente.

CoSb ₂ O ₄				α-Sb ₂ O ₃ senarmonita			β-Sb ₂ O ₃ valentinita		Desco nocida
	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)								
Teó. FeSb ₂ O ₄	Exp.			Teó.	Exp.		Teó.	Exp.	
	0/100	50/50	100/0		50/50	100/0		0/100	100/0
668 (A _{1g})	675	674	674	82 (B ₂)	83	83	71	76	96
617 (B _{2g})	628	628	629	118 (E)			103	109	136
526 (B _{1g})	529	530	529	189 (B ₂)		190	140	141	214
465 (A _{1g})	413	411		118 (E)			194	186	283
353 (B _{1g})	364	363	365	254 (A ₁)	254	255	223	218	343
345 (B _{2g})	345	346	345	355 (E)			294	295	409
295 (A _{1g})	300	298	299	355 (E)			449	442	513
249 (B _{2g})			249	373 (B ₂)	375	375	502	500	542
219 (B _{1g})	225	224	224	450 (A ₁)	453	452	602	592	691
159 (A _{1g})	165	165	165	712 (B ₂)					774
132 (E _g)	139	141	134						888
119 (B _{2g})	125	124	125						
107 (B _{1g})	112	111	112						

Esta nanoestructura revierte en una modificación de las propiedades termoeléctricas de los nanocomposites. En la Figura 3.70 y 3.71 se muestra la variación con la temperatura de la resistividad eléctrica,

coeficiente Seebeck y factor de potencia de las muestras con diferentes concentraciones de óxidos a 500 y 600 °C respectivamente.

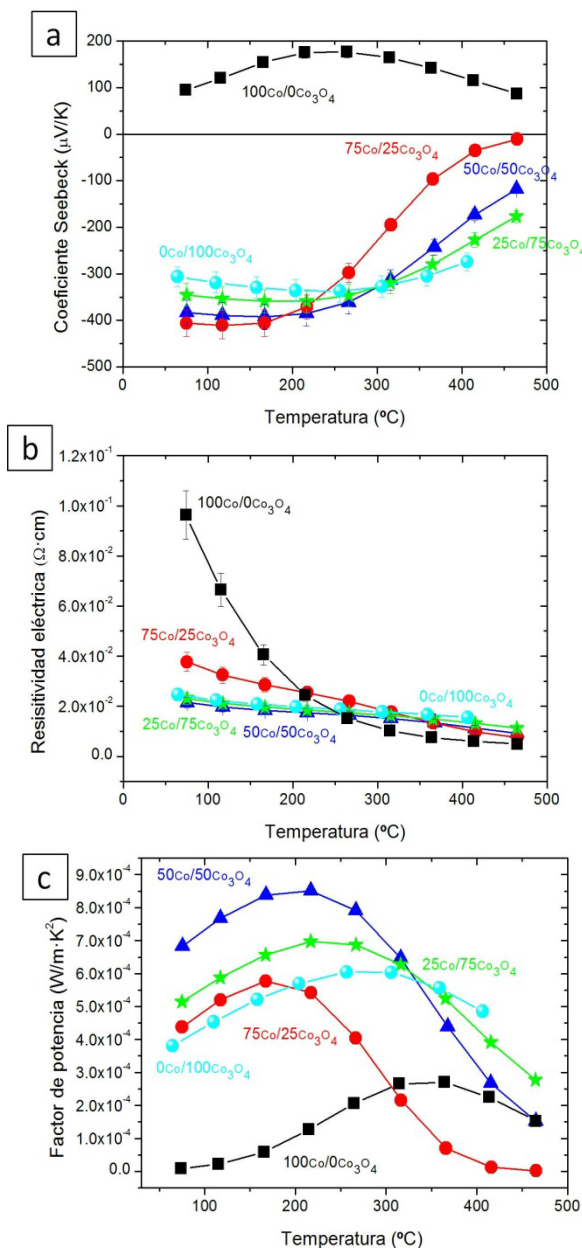


Figura 3.70. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras con diferentes concentraciones de Co/Co₃O₄ de partida sinterizadas a 500 °C, 15 min; 120 °C/min; 50 MPa.

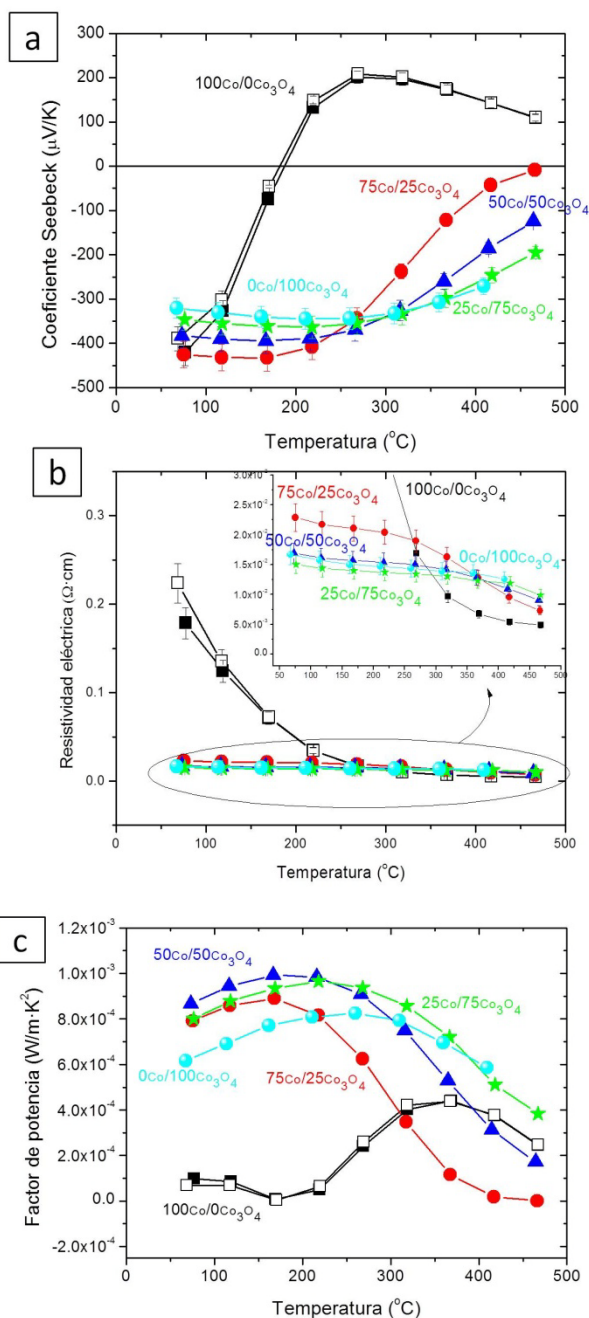


Figura 3.71. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras con diferentes concentraciones de $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ de partida sinterizadas a 600°C , 15 min; $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 50 MPa.

La primera observación en estos composites es la posibilidad de modular las propiedades conductoras de las muestras dependiendo de la concentración inicial de óxidos en la reacción. La introducción de estos multióxidos en la estructura incrementa la resistividad eléctrica con respecto al monocristal de CoSb_3 [47], pero mejora considerablemente el coeficiente Seebeck, siendo además estable en una conducción tipo-n en un rango de temperaturas mayor. Además, la presencia de las fases óxidas incrementa las fronteras de grano, produciendo la dispersión de fonones, y reduciendo así la conductividad térmica.

Tanto en la Figura 3.70 (b) como en la 3.71 (b) se observa como el carácter semiconductor va disminuyendo, así como la resistividad, al aumentar la proporción de óxidos en la mezcla inicial de reacción. Para estudiar el efecto de estos óxidos en la banda prohibida del material, se obtuvieron los niveles de impurezas y el ancho de banda prohibida mediante la ecuación de Boltzmann a través de las resistividades (Figuras 3.72 y 3.73).

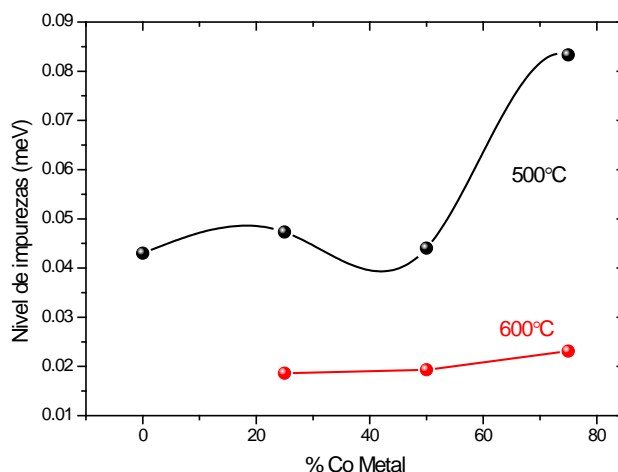


Figura 3.72. Niveles de impurezas en los composites con diferentes concentraciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en la mezcla inicial de reacción.

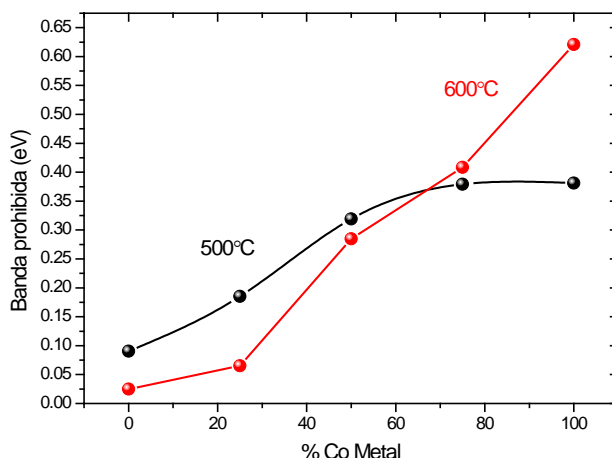


Figura 3.73. Valores de la banda prohibida E_g de los diferentes composites con diferentes concentraciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en la mezcla inicial de reacción.

En la Figura 3.72 se observa como los niveles de impurezas en las muestras sinterizadas a 600 °C son mucho menores que para las muestras sinterizadas a 500 °C. Esto nos da una idea de que la conducción va a ser más sencilla entre los niveles de impurezas de las muestras a 600 °C y la banda de conducción.

En la Figura 3.73 se muestra como la banda prohibida aumenta con la concentración de cobalto metálico inicial en la reacción, por lo que la introducción del óxido ayuda a obtener mejores propiedades conductoras en las muestras.

Al disminuir la proporción de óxido en el nanocomposite se afectan tanto los valores de resistividad como los mecanismos de conducción eléctrica. El CoSb_3 sin dopar posee una conducción tipo-p, y por tanto, un coeficiente Seebeck positivo. En la Figura 3.74 (a) se observa cómo el valor y el signo del coeficiente Seebeck varían dependiendo del contenido de óxido, y permanece negativo en casi todos los casos en el rango entero de temperaturas medidas. Este comportamiento corresponde a una conducción tipo-n. El coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica están por tanto influenciados por la naturaleza de los materiales del composite de

una manera mucho mayor de lo que se podría esperar de la teoría del medio efectiva.

En la Figura 3.74 (a) se observa el ajuste polinómico del coeficiente Seebeck de las diferentes concentraciones, hasta la temperatura a la cual el coeficiente Seebeck se hace cero, para observar la temperatura a la cual la conducción cambiaría de tipo-p a tipo-n. Estas temperaturas se han representado frente a la concentración de óxidos en las muestras (Figura 3.74 (b)).

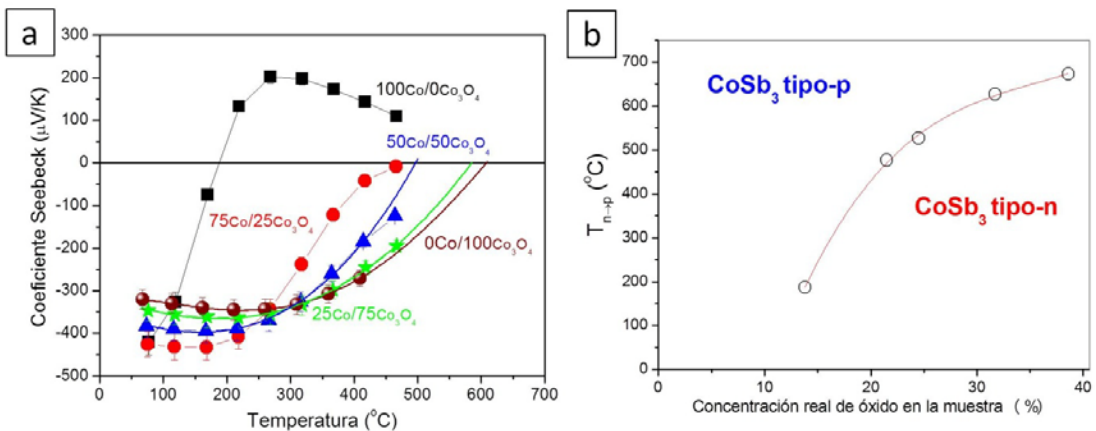


Figura 3.74. (a) Coeficiente Seebeck para las muestras con diferentes concentraciones Co/Co₃O₄ sinterizadas a 600 $^{\circ}\text{C}$, marcado donde cortan los diferentes valores con la transición de conducción de tipo-n a tipo-p; (b) Temperaturas de transición para las muestras sinterizadas a 600 $^{\circ}\text{C}$ frente a la concentración real de óxidos en la muestra.

Interpretando los datos obtenidos, se podría entender este cambio de conducción debido a que los huecos son atrapados en las interfaces entre el CoSb₃ y la fase óxido [48]. La conductividad estaría entonces dominada por electrones no-recombinados y sería tipo-n. Los huecos se activarían a una cierta temperatura de transición $T_{n \rightarrow p}$ siendo más alta para las composiciones ricas en óxidos, ya que el número de interfaces óxido-Escuterudita aumenta. Aumentando la temperatura, un mayor número de huecos son activados térmicamente, cambiando a conducción tipo-p. Este comportamiento indica que las interfaces CoSb₃-óxido creadas *in-situ* durante la mecano-síntesis y el proceso de SPS presentan unas

características peculiares las cuales pueden modificar y modular las propiedades termoeléctricas de los nanocomposites.

En la Figura 3.75 (a) se muestra la conductividad térmica de las muestras de concentración $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, obteniéndose un valor mínimo de $1.7\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a aproximadamente 546°C para la muestra $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ a 500°C . Este valor es menor que comparado con las Escuteruditas rellenas de diferentes elementos y ligeramente más alto que otros valores en la literatura para CoSb_3 nanosestructurado ($1.5\text{-}2.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), aunque estos valores se consiguieron también por la alta porosidad, la cual viene en detrimento del factor de potencia y las propiedades mecánicas. La figura de mérito para el composite CoSb_3 -óxido alcanza valores de 0.18 a 300°C aproximadamente, el cual es uno de los más altos de la literatura para el CoSb_3 sin dopar [10].

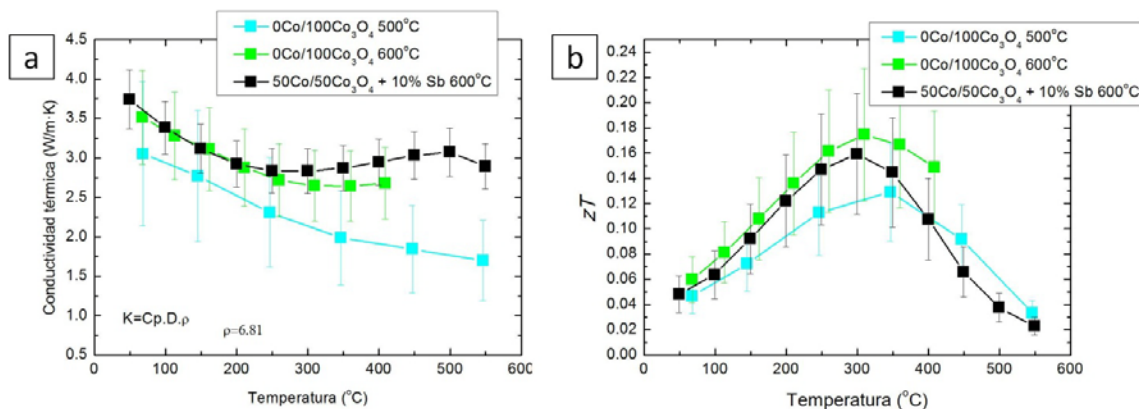


Figura 3.75. Comparación de la conductividad térmica y la zT de los composites $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ a 500 y 600°C , y el composite $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ a 600°C .

Esta disminución tan drástica de la conductividad térmica se puede explicarse el composite presenta una intercara de carga espacial en las interfaces óxido/Escuterudita. Estas interfaces funcionalizadas pueden ser origen de una anarmonicidad para los fonones y causar un acoplamiento electrón-fonón (dispersión) [49]. La conductividad eléctrica puede no ser afectada por este acoplamiento debido a que los electrones que toman parte en este acoplamiento permanecen localizados. La presencia de la capa de carga espacial y la deformación causada por las tensiones en las

interfaces promueven un aumento en la desadaptación de impedancia acústica entre CoSb_3 y las fases óxidas [50]. Esto lleva a una disminución de la conductividad térmica (Figura 3.76).

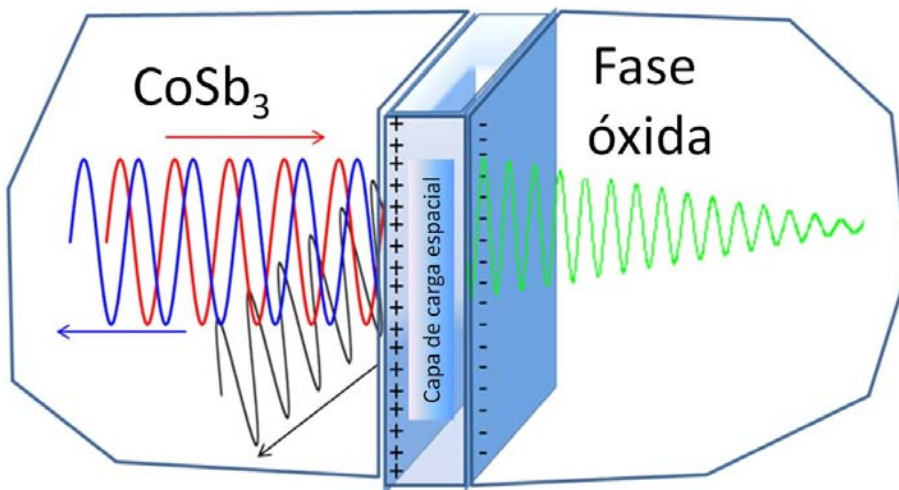


Figura 3.76. Representación de los mecanismos de reducción de la conductividad térmica: reflexión de los fonones (azul), dispersión (negro) y atrapamiento con decaimiento (verde) que ocurren en las interfaces funcionales óxido/Escluterudita.

Los fonones que se propagan de una fase a otra (rojo en la Figura) interfieren con la capa tensionada y polarizada. Varios mecanismos son entonces activados, parte de los fonones serían reflejados en las superficies (azul en la Figura), mientras que otra parte serían dispersados (negro en la Figura). Sin embargo, la mayor parte de los fonones son atrapados cayendo en la intercara, debido a que sus características favorecen la aparición de modos espacialmente localizados (SLM: spacial local modes) [51]. Estos modos poseen un tiempo de vida mayor que los modos de muestras en volumen, ya que pueden sobrevivir por cientos e incluso miles de oscilaciones mientras que los modos para muestras en volumen existen para cortos períodos de oscilación. Los modos especialmente localizadas atrapan los fonones para longitudes altas de tiempo (80 veces más largas que las presentadas por Estreicher y *col.*[52]), hasta que decaen a bajas frecuencias. Estos procesos de dispersión, atrapamiento y posterior decaimiento determinan la propagación de los fonones, disminuyendo la conductividad térmica de los nanocomposites.

Aunque debido al efecto de estas interfaces, la resistividad eléctrica también se ve afectada y aumenta con respecto a valores bibliográficos para CoSb_3 sin dopar, es posible mejorar este parámetro mediante el dopado de la fase Escuterudita con metales tanto en las posiciones de cobalto como de antimonio, pero sin modificar la baja conductividad térmica obtenida mediante este composite, que se explicará en el siguiente Capítulo.

3.5. Conclusiones

En resumen, se ha estudiado una nueva ruta de procesado para la síntesis de composites metal-óxidos mediante los reactivos de partida $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y Sb a través de molienda de alta energía en aire. Para sinterizar sin perder la nanoestructura se ha usado la técnica de sinterización asistida por plasma pulsado SPS a diferentes temperaturas, consiguiendo unas micro-nanoestructuras percoladas que mejoran el coeficiente Seebeck y la conductividad térmica. Para la reducción de la resistividad eléctrica de estos composites se han estudiado diferentes rutas de mecano-síntesis a través de óxidos, metales y aleaciones, con la idea de desacoplar la conductividad térmica de la eléctrica mediante la introducción de interfaces funcionales, las cuales atraparían los fonones mejorando notablemente las propiedades termoeléctricas del material Escuterudita.

Referencias

1. Li, H., y col., *High performance $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ thermoelectric materials with in situ forming nanostructured InSb phase*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(10): p. 102114.
2. Tan, G., y col., *Rapid preparation of $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudite by melt spinning: rich nanostructures and high thermoelectric performance*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(40): p. 12657-12668.
3. Ioannidou, A.A., y col., *Microwave Synthesis and Characterization of the Series $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ High Temperature Thermoelectric Materials*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(7): p. 2637-2643.
4. Zhang, J., y col., *High-pressure synthesis of phonon-glass electron-crystal featured thermoelectric $\text{Li}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$* . Acta Materialia, 2012. **60**(3): p. 1246-1251.

5. James, S.L., y col., *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(1): p. 413-447.
6. Liu, W.-S., y col., *Thermoelectric property of fine-grained CoSb₃ skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(2): p. 566.
7. Liu, K., Z. Jiuxing, and X. Dong, *The exploration for synthesizing CoSb₃ powder by mechanical alloying*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **184**(1–3): p. 257-260.
8. Zhao, X.Y., y col., *Synthesis of Yb_yCo₄Sb₁₂/Yb₂O₃ composites and their thermoelectric properties*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(9): p. 092121.
9. Xiong, Z., y col., *High thermoelectric performance of Yb_{0.26}Co₄Sb₁₂/yGaSb nanocomposites originating from scattering electrons of low energy*. Acta Materialia, 2010. **58**(11): p. 3995-4002.
10. Bertini, L., y col. *Grain size dependence of transport properties of nano-engineered thermoelectric CoSb₃*. in *Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on - ICT*. 2003.
11. Toprak, M.S., y col., *The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(12): p. 1189-1196.
12. He, Z., y col., *Nano ZrO₂/CoSb₃ composites with improved thermoelectric figure of merit*. Nanotechnology, 2007. **18**(23): p. 235602.
13. Zhang, L., y col., *MmFe₄Sb₁₂-and CoSb₃-based nano-skutterudites prepared by ball milling: Kinetics of formation and transport properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **481**(1): p. 106-115.
14. Recknagel, C., y col., *Application of spark plasma sintering to the fabrication of binary and ternary skutterudites*. Science and Technology of Advanced Materials, 2007. **8**(5): p. 357-363.
15. Bao, S., y col., *Preparation and thermoelectric properties of La_xFeCo₃Sb₁₂ skutterudites by mechanical alloying and hot pressing*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **421**(1): p. 105-108.
16. Liu, W.-S., y col., *Enhanced thermoelectric properties in CoSb_{3-x}Te_x alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(10): p. -.
17. Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances, Thermochemical Data of Pure Substances*. 1997: Wiley-VCH.

18. Mushove, T., y col. *Ti-Mg Alloy Powder Synthesis via Mechanochemical Reduction of TiO₂ by Elemental Magnesium*. in *Materials Science Forum*. 2009: Trans Tech Publ.
19. Goya, G. and H. Rechenberg, *Mechanosynthesis of intermetallic Fe_{100-x}Al_x obtained by reduction of Al/Fe₂O₃ composite*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000. **12**(50): p. 10579.
20. Setoudeh, N. and N.J. Welham, *Mechanochemical reduction of SrSO₄ by Mg*. *International Journal of Mineral Processing*, 2012. **104–105**(0): p. 49-52.
21. Swaminathan, K. and O.M. Sreedharan, *Determination of standard Gibbs energies of formation of ternary oxides in the system Co-Sb-O by solid electrolyte emf method*. *Journal of Materials Science*, 2001. **36**(4): p. 1031-1037.
22. Dean, J.A., *Lange's handbook of chemistry*. 1985. Medium: X; Size: Pages: 1792.
23. Rull-Bravo, M., y col., *Skutterudites as thermoelectric materials: revisited*. *RSC Advances*, 2015. **5**(52): p. 41653-41667.
24. Shi, X., y col., *Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites*. *Journal of Materials Research*, 2011. **26**(15): p. 1745-1754.
25. Nolas, G.S., J.L. Cohn, and G.A. Slack, *Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites*. *Physical Review B*, 1998. **58**(1): p. 164-170.
26. Nolas, G.S., y col., *High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials*. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(12): p. 1855-1857.
27. Morelli, D.T., y col., *Cerium filling and doping of cobalt triantimonide*. *Physical Review B*, 1997. **56**(12): p. 7376-7383.
28. Nolas, G.S., C.A. Kendziora, and H. Takizawa, *Polarized Raman-scattering study of Ge and Sn-filled CoSb₃*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **94**(12): p. 7440-7444.
29. Rotter, M., y col., *Lattice dynamics of skutterudites: Inelastic x-ray scattering on CoSb₃*. *Physical Review B*, 2008. **77**(14): p. 144301.
30. Wang, X., y col., *Effect of pressure on the Raman modes of antimony*. *Physical Review B*, 2006. **74**(13): p. 134305.
31. Mestl, G., y col., *Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994. **98**(44): p. 11276-11282.
32. Hadjiev, V.G., M.N. Iliev, and I.V. Vergilov, *The Raman spectra of Co₃O₄*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988. **21**(7): p. L199.

33. Bahfenne, S., L. Rintoul, and R.L. Frost, *Single-crystal Raman spectroscopy of natural schafarzikite FeSb_2O_4 from Pernek, Slovak Republic*. American Mineralogist, 2011. **96**(5-6): p. 888-894.
34. Feldman, J. and D. Singh, *Lattice dynamics of skutterudites: First-principles and model calculations for CoSb_3* . Physical Review B, 1996. **53**(10): p. 6273-6282.
35. Leszczynski, J., K. Wojciechowski, and A. Malecki, *Studies on thermal decomposition and oxidation of CoSb_3* . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **105**(1): p. 211-222.
36. Meyer-Liautaud, F., C.H. Allibert, and R. Castanet, *Enthalpies of formation of SmCo alloys in the composition range 10-22 at. % Sm*. Journal of The Less-Common Metals, 1987. **127**(C): p. 243-250.
37. Zhang, J.X., y col., *Synthesis and thermoelectric properties of CoSb_3 compounds by spark plasma sintering*. Materials Letters, 2004. **58**(14): p. 1981-1984.
38. Shi, X., y col., *Enhanced thermoelectric figure of merit of CoSb_3 via large-defect scattering*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(13): p. 2301-2303.
39. Cody, C.A., L. DiCarlo, and R.K. Darlington, *Vibrational and thermal study of antimony oxides*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(6): p. 1572-1576.
40. Sofo, J.O. and G.D. Mahan, *Electronic structure of CoSb_3 : A narrow-band-gap semiconductor*. Physical Review B, 1998. **58**(23): p. 15620-15623.
41. Kawaharada, Y., y col., *Thermoelectric properties of CoSb_3* . Journal of Alloys and Compounds, 2001. **315**(1-2): p. 193-197.
42. Liu, W.-S., y col., *Effects of Sb compensation on microstructure, thermoelectric properties and point defect of CoSb_3 compound*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(21): p. 6784.
43. Snyder GJ, C.T., *High Efficiency Thermoelectrics Workshop San Diego, California February 17-20, 2004*.
44. Kim, I.-H. and S.-C. Ur, *Electronic transport properties of Ni-doped CoSb_3 prepared by encapsulated induction melting*. Metals and Materials International, 2007. **13**(1): p. 53-58.
45. Wei, X., y col., *Spark Plasma Sintering of Commercial Zirconium Carbide Powders: Densification Behavior and Mechanical Properties*. Materials, 2015. **8**(9): p. 5289.
46. Jacquot, A., y col., *Anisotropy and inhomogeneity measurement of the transport properties of spark plasma sintered thermoelectric materials*. MRS Online Proceedings Library Archive, 2013. **1490**: p. 89-95.

47. Caillat, T., A. Borshchevsky, and J.P. Fleurial, *Properties of single crystalline semiconducting CoSb₃*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(8): p. 4442-4449.
48. Sahoo, P., y col., *Enhancing thermopower and hole mobility in bulk p-type half-Heuslers using full-Heusler nanostructures*. Nanoscale, 2013. **5**(19): p. 9419-9427.
49. Wan, W., y col., *The effect of the electron-phonon coupling on the thermal conductivity of silicon nanowires*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(29): p. 295402.
50. Balandin, A., *Thermoelectric applications of lowdimensional structures with acoustically mismatched boundaries*. Physics of Low-Dimensional Structures, 2000. **5**: p. 6.
51. Estreicher, S., T. Gibbons, and M. Bebek, *Thermal phonons and defects in semiconductors: The physical reason why defects reduce heat flow, and how to control it*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(11): p. 112801.
52. Estreicher, S., T. Gibbons, and M. Bebek, *Phonons and defects in semiconductors and nanostructures: Phonon trapping, phonon scattering, and heat flow at heterojunctions*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(1): p. 012012.

CAPÍTULO 4

OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS MEDIANTE DOPADO DE LA FASE ESCUTERUDITA

En el capítulo anterior se ha descrito el diseño y obtención de un nuevo composite nanoestructurado de la fase Escuterudita con diferentes óxidos, así como las diferentes aproximaciones para obtener la fase Escuterudita dopada a partir de los límites establecidos por la teoría termodinámica. En este capítulo se analizarán diferentes estrategias para optimizar la figura de mérito en este material, para su posterior utilización en un dispositivo termoeléctrico con potencial aplicación en automoción.

4.1 Introducción

A la hora de elegir los mejores dopantes para obtener un material termoeléctrico con conducción tipo-n, el elemento que entre dopando la fase Escuterudita aportando electrones debe poseer una electronegatividad y un radio atómico similar a los átomos en posiciones de la red cristalina. Para la sustitución aliovalente en posiciones cobalto existen tres posibilidades: níquel, platino y plata. En la bibliografía se describen ejemplos de sustitución con platino y plata, que obtienen figuras de mérito cercanas a 1 [1]. Sin embargo, el alto precio de dichos elementos limita fuertemente su empleo como dopantes. El dopado con níquel permite alcanzar valores de figura de mérito para Escuteruditas dopadas de hasta 0.7 a 500 °C [2], por lo que se considera la opción más válida a la hora de obtener un buen material, con bajo coste para futuras aplicaciones.

Otra estrategia de dopaje es sustituir átomos de antimonio por otros cationes con un número de valencia mayor, como podrían ser el telurio o el selenio. En la bibliografía también existen ejemplos de sustitución tipo-n haciendo multidopaje con telurio, germanio o estaño. La sustitución en el telurio es una vía más prometedora ya que se ha comprobado que es el anillo del *pnictogen* (*pnictogen* o *pnictogen* es uno de los elementos químicos del grupo 15 de la tabla periódica, conocido como la familia del nitrógeno y comprende: N, P, As, Sb, Bi y Uup) el que domina el espectro de la conductividad térmica de los fonones [3-4]. Como consecuencia, no sólo mejora la conductividad eléctrica del composite sino que la conductividad térmica se vería también reducida.

Finalmente, se realizaron estudios de Escuteruditas con incorporación simultánea de dopantes tanto en posiciones de cobalto como de antimonio en la fase Escuterudita.

En la Figura 4.1 se esquematiza el trabajo realizado de dopado de la fase Escuterudita que se expondrá durante este capítulo.

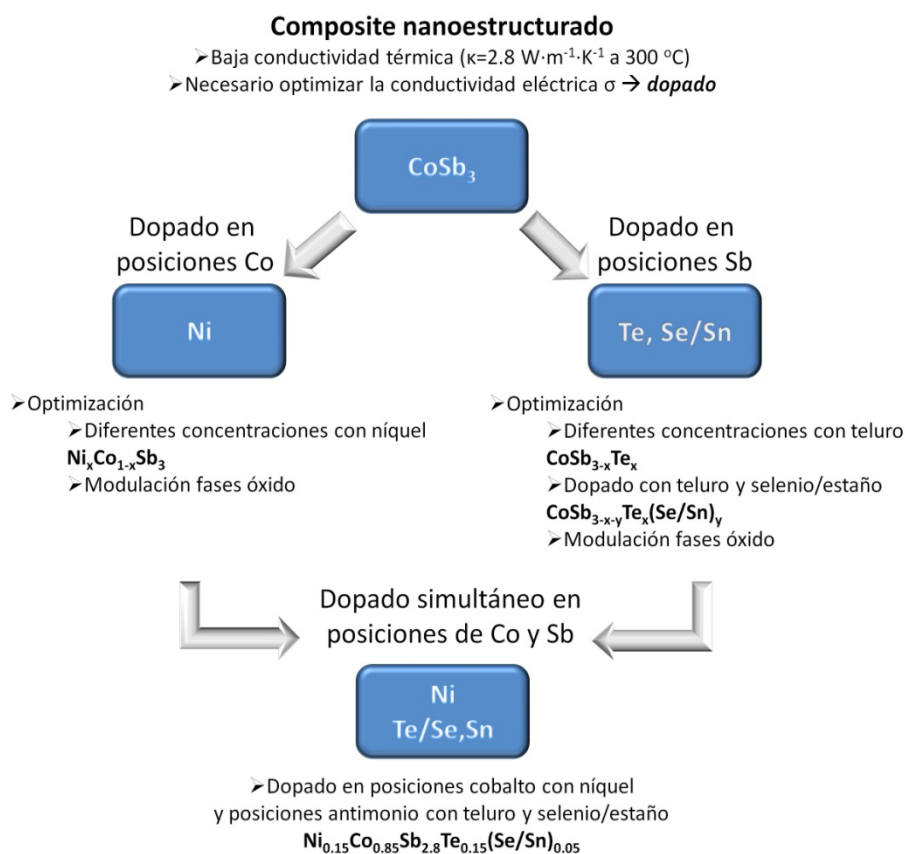


Figura 4.1. Resumen esquemático del estudio del dopaje en las diferentes posiciones de la estructura Escuterudita del nanocomposite percolado.

Una vez optimizadas las propiedades termoeléctricas del material, se realizaron unas pruebas preliminares para la utilización de Escuterudita en un dispositivo termoeléctrico. El diseño y evaluación del dispositivo se realizó dentro del proyecto europeo NEXTEC, orientado hacia aplicaciones en conversión del calor residual del tubo de escape de un automóvil, mediante el estudio de la estabilidad y la reproducibilidad de las propiedades termoeléctricas dentro del dispositivo.

4.2 Dopado del material Escuterudita

4.2.1 Dopado en posiciones de cobalto

En el capítulo 3 se diseñó un nanocomposite percolado con valores de conductividad térmica del orden de $2\text{-}3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Sin embargo, la introducción *in-situ* de las inclusiones de óxidos aumentaba en un orden de magnitud la resistividad eléctrica, aspecto que es negativo para la figura de mérito termoeléctrica.

El níquel introduce un electrón más en la estructura, mejorando la conductividad, y aumentando el número de portadores. Sin embargo, un dopaje excesivo traería una menor movilidad, y por tanto, peores propiedades termoeléctricas. En la bibliografía se establece el límite de dopado para la fase Escuterudita con níquel en $x=0.10$ para la fórmula $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ [5]. Sin embargo, el nuevo diseño de composite nanoestructurado propuesto en esta tesis plantea la posibilidad de estudiar diferentes concentraciones partiendo de $x=0.05$ hasta $x=0.30$.

4.2.1.1 Molienda y caracterización del CoSb_3 dopado con níquel

En la Tabla 4.I se recogen los diferentes experimentos llevados a cabo para optimizar el dopado con níquel. Para realizar la molienda se eligió la composición con mejores propiedades termoeléctricas $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ con un 10 % de exceso de antimonio. A partir de esta base, se eligieron las composiciones $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ con $x=0.05, 0.09, 0.15$ y 0.3 , teniendo en cuenta el límite de solubilidad del níquel dentro de la estructura. Los experimentos se completaron para comparar las propiedades empleando la introducción del níquel $x=0.15$ y 0.30 con sólo metales de los reactivos de partida $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$

Tabla 4.I: Diferentes experimentos realizados para el dopado con níquel en posiciones de cobalto, con un 10 % de exceso de antimonio en la composición, y con diferentes concentraciones de reactivos metal/óxido de partida. CW se refiere a la molienda de carburo de wolframio.

Reactivos de partida	Condiciones de molienda
$\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Sb}_3$ (10 %) 50Co/50Co ₃ O ₄	CW 14h
$\text{Ni}_{0.09}\text{Co}_{0.91}\text{Sb}_3$ (10 %) 50Co/50Co ₃ O ₄	CW 14h
$\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Sb}_3$ (10 %) 50Co/50Co ₃ O ₄	CW 14h
$\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Sb}_3$ (10 %) 50Co/50Co ₃ O ₄	CW 14h
$\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{Sb}_3$ (10 %) 50Co/50Co ₃ O ₄	CW 14h
$\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Sb}_3$ (10 %) 100Co/0Co ₃ O ₄	CW 14h

En la Figura 4.2 se muestra la evolución de la molienda con la concentración $x=0.15$ y su comparación con la molienda a las 14 horas sin dopar. La introducción del níquel no parece afectar la cinética de formación de la fase Escuterudita, aunque sí se observa una ligera modificación en el parámetro de red, aumentando desde 9.023 Å a 9.051 Å. Este aumento en el parámetro de red comparado con la Escuterudita sin dopar (9.0347 Å) se corresponde con el mayor radio covalente del níquel (1.39 Å) comparado con el cobalto (1.22 Å) [6]. En la Figura 4.3 (a) se presenta una comparación de las diferentes concentraciones a las 14 horas de molienda, y en la Figura 4.3 (b) se muestran los espectros de difracción de Rayos X para las muestras sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa para el mismo material sintetizado y mostrado previamente en la Figura 4.3 (a).

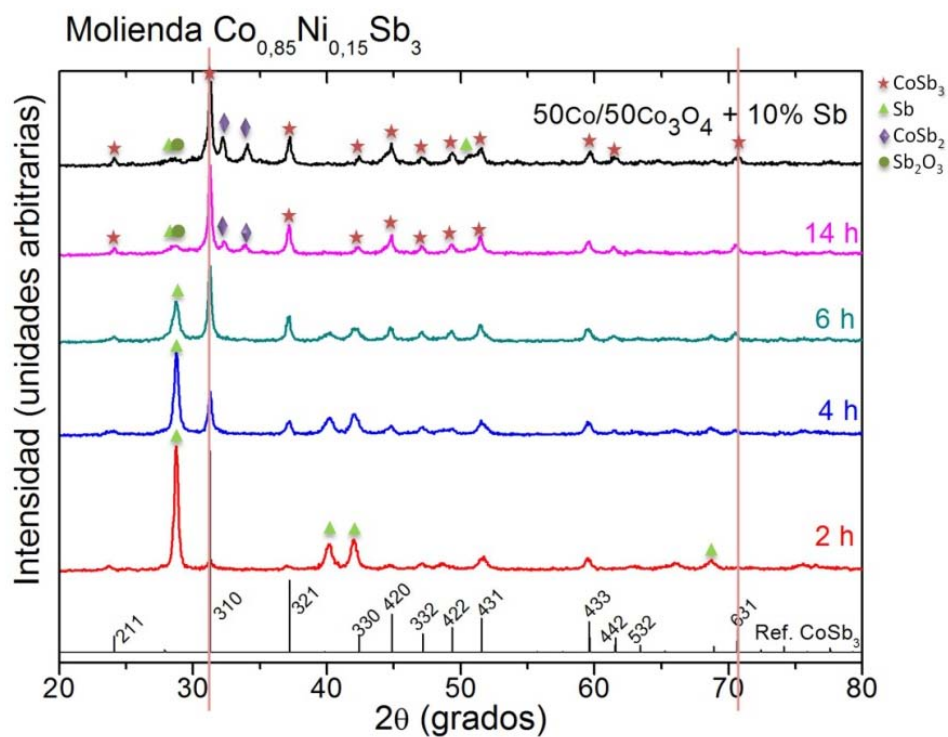


Figura 4.2. Evolución de la formación de la fase Escuterudita dopada con níquel mediante diferentes difractogramas de rayos X tomados a 2, 4, 6 y 14 horas en la molienda de $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{Sb}_3$, y su comparación con la muestra de referencia sin dopar 50Co/50Co₃O₄ + 10 % Sb.

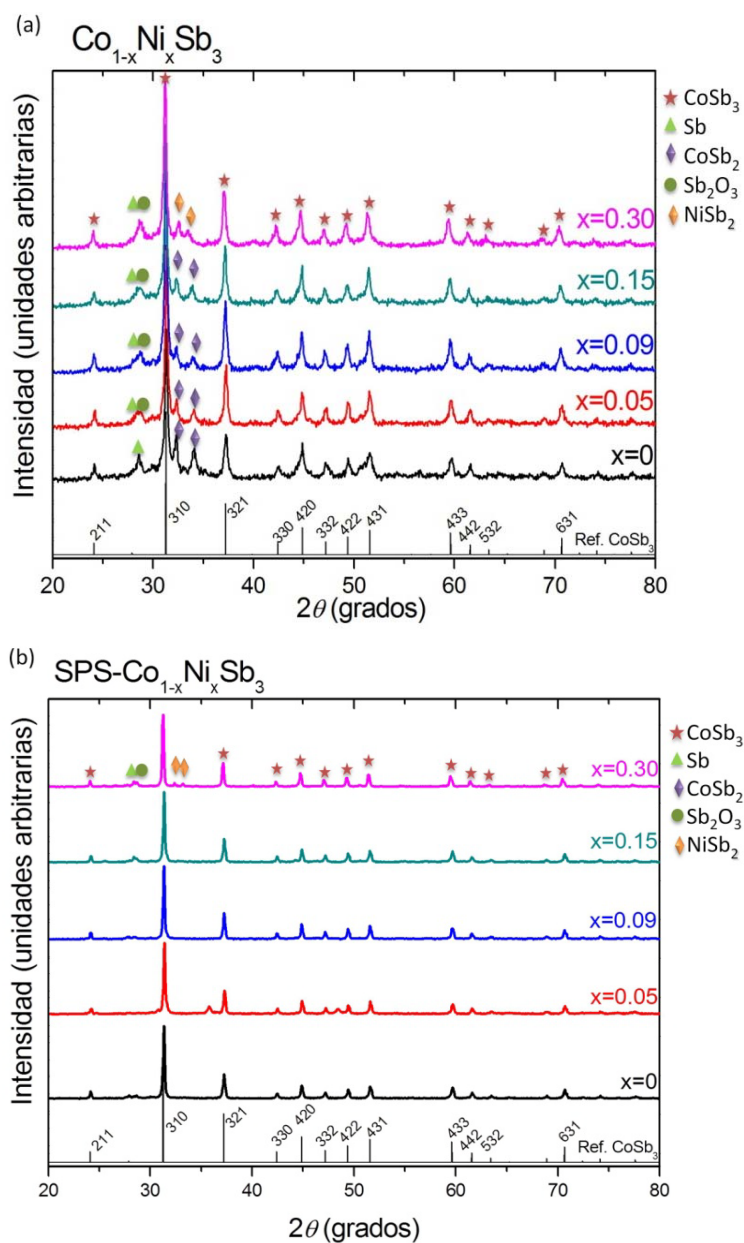


Figura 4.3. (a) Comparación de los diferentes difractogramas de rayos X con distintas concentraciones de níquel de partida, así como la referencia sin dopar; (b) Difractogramas de las muestras sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.

Como se puede observar en la Figura 4.3 (a), a las 14 horas de molienda la formación de la fase Escuterudita ha finalizado y empiezan a

aparecer fases secundarias del tipo CoSb_2 (JCPDS 78-2335) y Sb (JCPDS 35-732) que parecen indicar el comienzo de la descomposición de la fase CoSb_3 (JCPDS 76-0740). Estas fases se reconvierten a CoSb_3 una vez realizada la sinterización en horno SPS, no observándose en ningún difractograma de rayos X después de la sinterización la fase CoSb_2 . Igualmente se observan óxidos como el Sb_2O_3 , pero mediante DRX no es concluyente el tipo de óxidos que podrían estar presentes en la mezcla multifásica. La composición con mayor concentración de níquel $x=0.30$ se diferencia de las demás por presentar fases secundarias tipo NiSb_2 , señalando que el porcentaje de níquel introducido en la mezcla de reacción fue excesivo y parte tendió a reaccionar con el antimonio. Aunque tras el proceso de SPS esta fase secundaria también revierte parcialmente, siguen permaneciendo parte de estas fases secundarias de tipo NiSb_2 una vez sinterizado el material.

Se analizó la microestructura y la composición química de los composites nanoestructurados mediante SEM y EDS. En la Figura 4.4 se observa la muestra sinterizada con una composición de $x=0.30$ de níquel que fue atacada químicamente con ácido fluorhídrico diluido 5 %. Igual que en la muestra de referencia de CoSb_3 sin dopar, se advierte una percolación de la fase Escuterudita.

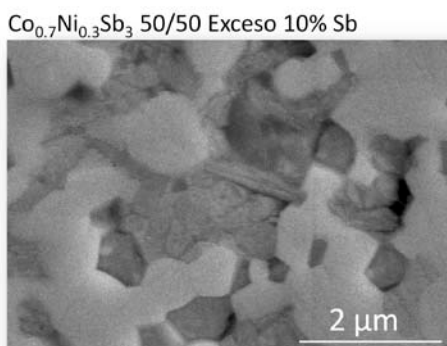


Figura 4.4. Micrografía SEM de la superficie de la muestra sinterizada en SPS a 600 °C $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$ 50Co/50 Co_3O_4 con un 10 % de exceso en antimonio atacada químicamente con HF 5 % en disolución.

En la Tabla 4.II (a) y (b) se observan las composiciones estequiométricas añadidas al comienzo de la molienda, y el % atómico de cada elemento, así como la fórmula final del compuesto, tanto para el polvo

de la mezcla multifásica como para las muestras sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.

Tabla 4.II: (a)% atómico de cobalto, níquel y antimonio del polvo de la mezcla multifásica con diferente concentración de Ni $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ donde $x=0.05, 0.09, 0.15$ y 0.30 $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ según los análisis EDS; (b) % atómico del cobalto, níquel y antimonio tomado en un área de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ aproximadamente en las muestras con diferente concentración de Ni $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ donde $x=0.05, 0.09, 0.15$ y 0.30 $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizadas a 600 °C, según los análisis EDS.

(a)	Fórmula estequiométrica	Co	Ni	Sb	Fórmula final
	$\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_3$	22.33	0.8	67.01	$\text{Co}_{0.89}\text{Ni}_{0.03}\text{Sb}_{2.68}$
	$\text{Co}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}\text{Sb}_3$	21.34	2.13	76.16	$\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.09}\text{Sb}_{3.05}$
	$\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$	20.68	3.62	75.34	$\text{Co}_{0.83}\text{Ni}_{0.14}\text{Sb}_{3.01}$
	$\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Sb}_3$	16.60	7.69	75.46	$\text{Co}_{0.66}\text{Ni}_{0.31}\text{Sb}_{3.02}$

(b)	Fórmula estequiométrica	Co	Ni	Sb	Fórmula final
	$\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Sb}_3$	22.07	0.87	67.38	$\text{Co}_{0.88}\text{Ni}_{0.035}\text{Sb}_{2.7}$
	$\text{Co}_{0.91}\text{Ni}_{0.09}\text{Sb}_3$	21.67	2.21	76.12	$\text{Co}_{0.87}\text{Ni}_{0.088}\text{Sb}_{3.05}$
	$\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$	20.49	2.99	76.15	$\text{Co}_{0.82}\text{Ni}_{0.12}\text{Sb}_{3.05}$
	$\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Sb}_3$	16.07	7.28	76.65	$\text{Co}_{0.64}\text{Ni}_{0.29}\text{Sb}_{3.07}$

Existe por tanto un alto grado de concordancia entre el porcentaje de níquel formulado y el encontrado finalmente en el polvo de síntesis y en el material sinterizado. Con el objeto de evaluar la incorporación de níquel en el material, así como las diferentes fases y su distribución dentro del composite nanoestructurado, se realizaron experimentos de espectroscopia Raman a las muestras con diferentes composiciones.

Las imágenes Raman de las muestras con concentración de níquel $x=0.15$ y 0.3 fueron tomadas con una potencia de 1 mW y 4 segundos de tiempo de integración, y 1.5 mW y 2 segundos de tiempo de integración, respectivamente, para evitar el calentamiento de las muestras.

En la Figura 4.5 (a-i) se recogen las imágenes ópticas de las superficies de las muestras, las imágenes Raman a partir del barrido de espectros Raman en XY para las áreas seleccionadas de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ aproximadamente, así como una imagen topográfica AFM para la muestra con concentración $x=0.15$ de níquel correspondiente al mismo área gracias al acoplamiento entre ambas técnicas. En la imagen Raman se observa una distribución de las fases dentro del composite nanoestructurado, donde se ha asignado el color verde a la fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [7], con el modo Raman característico a 254 cm^{-1} , el color azul para la fase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [8], con el modo Raman característico cercano a 300 cm^{-1} , el color magenta para el óxido ternario CoSb_2O_4 [9], con el modo Raman más intenso a 660 cm^{-1} , y finalmente el color rojo para la fase CoSb_3 [3, 10], con los seis modos Raman característicos entre 80 y 200 cm^{-1} descritos previamente en el capítulo anterior (Tabla 3.VI).

La primera observación significativa en las imágenes Raman son la similitud entre fases presentes. La ausencia de modos Raman característicos de la fase NiSb_2 para concentración de níquel $x=0.30$. (este compuesto posee 6 modos Raman activos $\Gamma=2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$). se justifica dado que estudios previos demostraron que tanto el compuesto NiSb como el NiSb_2 no producen una señal significativa de Raman cuando se compara con el Sb o el Sb_2O_3 [11].

Las diferentes fases del composite nanoestructurado se asignaron según sus bandas Raman características que se presentan en la Tabla 4.III. Para la muestra con concentración $x=0.15$ de Ni se realizó además un estudio de las diferentes intensidades que presentaban las bandas Raman características del CoSb_3 (Figura 4.5 (d) y (h)). Se observa cómo hay unas zonas de CoSb_3 donde las bandas Raman más intensas son las relacionadas con los modos de vibración E_g (espectro identificado por el color amarillo) mientras que otras zonas las bandas Raman más intensas son las relacionadas con los modos de vibración F_g (espectro identificado por el color rojo). Estos cambios en las intensidades de los modos Raman se pueden relacionar con las diferentes orientaciones cristalográficas que poseen las regiones de CoSb_3 dentro de la muestra sinterizada, típicamente

con dimensiones $<1\ \mu\text{m}$. Estas regiones se corresponden con granos nanoestructurados que se observan en la imagen de AFM.

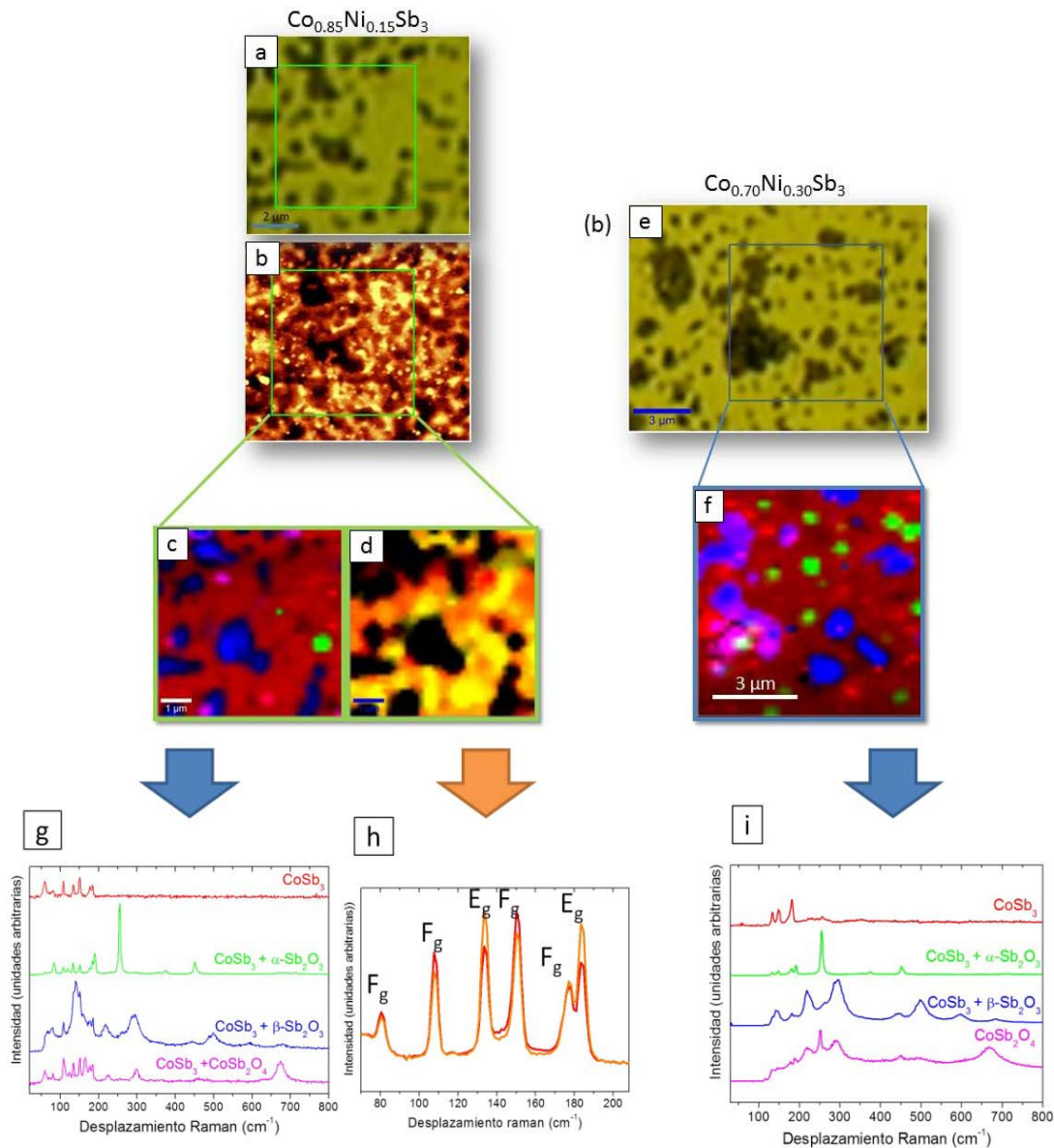


Figura 4.5. Estudio de Raman para las diferentes concentraciones de níquel $x=0.15$ y $x=0.30$ sinterizadas a $600\ ^\circ\text{C}$ en SPS: (a), (e) Imágenes ópticas; (b) topografía mediante AFM del mismo área analizada por Raman; (c), (f), (g), (i) imágenes Raman de las multifases encontradas, así como los espectros de las diferentes fases y su asignación. (d), (h) Imagen Raman de las intensidades de los modos Raman del CoSb_3 .

Capítulo 4

Tabla 4.III: Modos de vibración de los diferentes compuestos encontrados en el polvo: CoSb_2O_4 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [7], y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [8] y su comparación con los modos teóricos.

CoSb_2O_4			$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ senarmonita			$\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ valentinita		
Teórico FeSb_2O_4	Exptal		Teórico	Experimental		Teórico	Experimental	
	X=0.15	X=0.3		X=0.15	X=0.3		X=0.15	X=0.3
107 (B_{1g})	109		82 (B_2)			103		
119 (B_{2g})	123		118 (E)			140	139	142
159 (A_{1g})	164	187	189 (B_2)	190	191	194		191
219 (B_{1g})	222	219	254 (A_1)	255	254	223	217	219
249 (B_{2g})		252	355 (E)			294	294	293
295 (A_{1g})	298	293	355 (E)			449		447
465 (A_{1g})	460	285	373 (B_2)			502	499	498
526 (B_{1g})		449	450 (A_1)	450	452	602	596	598
668 (A_{1g})	674	667	712 (B_2)					

Se analizó para las concentraciones de Ni $x=0, 0.09, 0.15$ y 0.30 los diferentes espectros de la fase CoSb_3 para observar desplazamientos Raman debido a la introducción de níquel dopando la estructura en posiciones de cobalto. Para poder cuantificar y comparar mejor dicho desplazamiento se ajustaron los espectros de la fase Escuterudita de cada concentración de níquel a la suma de 6 curvas lorentzianas. Los valores de las bandas Raman así como su asignación se muestran en la Tabla 4.IV y en la Figura 4.6.

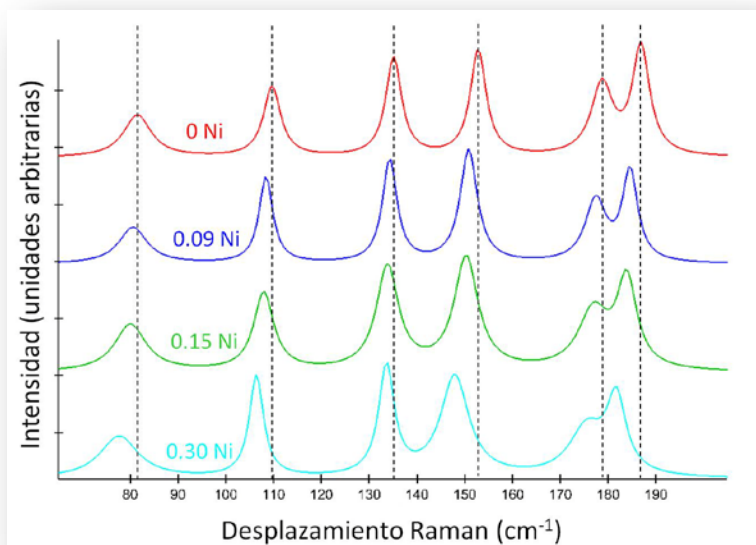


Figura 4.6. Espectros Raman de la fase $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ para las composiciones $x = 0, 0.09, 0.15$ y 0.30 .

Tabla 4.IV. Modos de vibración teóricos de la fase Escuterudita y la comparación con las muestras dopadas con níquel $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ siendo $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.30 .

$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$	F_g (cm^{-1})	F_g (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	F_g (cm^{-1})	F_g (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})
Teórico	83	97	139	157	178	182
$x=0$	81.51	109.70	135.14	152.82	178.73	186.88
$x=0.09$	80.61	106.42	134.32	150.84	177.41	184.59
$x=0.15$	80.24	106.01	133.81	150.40	176.99	183.97
$x=0.30$	77.69	106.42	133.65	147.91	175.51	181.72

Se puede observar un desplazamiento hacia el rojo (menores números de onda) al aumentar la concentración de níquel dentro de la estructura, lo que indica una disminución de la constante de fuerza. Este efecto se traduce en mayores vibraciones de los enlaces y menores energías de enlace, por tanto, una distensión de la red, lo que confirmaría el dopado de la estructura. Adicionalmente se observa que al aumentar la concentración de Ni se produce un ensanchamiento de los modos Raman, relacionado con una mayor distorsión de la celda unidad de la estructura cristalina.

Finalmente, se puede observar como este desplazamiento es bastante lineal y no está limitado a elevados porcentajes de incorporación de Níquel (Figura 4.7). Todos los modos de vibración se desplazan 3 y 5 cm^{-1} hacia el rojo, indicando que el método de preparación mediante molienda de alta energía y sinterización en SPS es efectivo para dopar la fase Escuterudita con cationes Níquel.

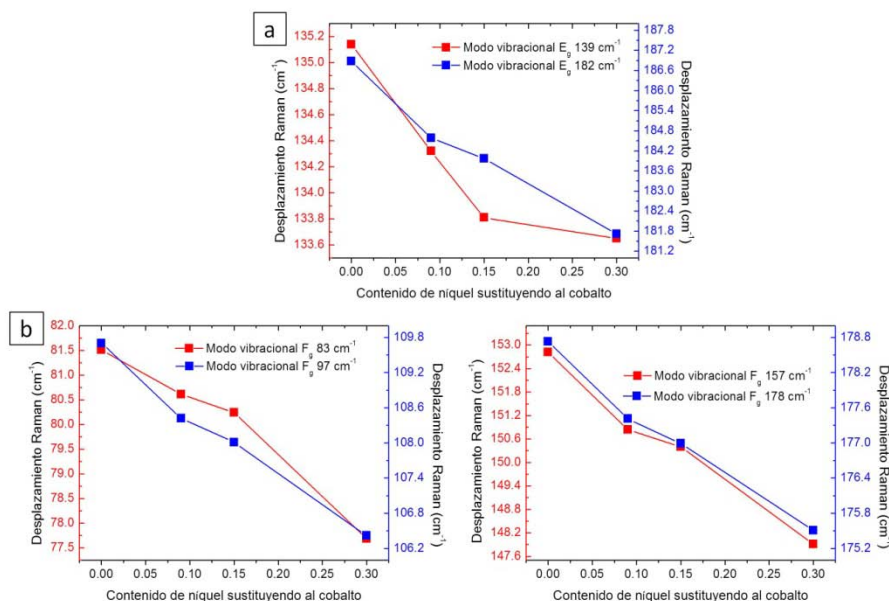


Figura 4.7. Comparación del desplazamiento Raman de los diferentes modos vibraciones con respecto al contenido de níquel sustituyendo al cobalto para los modos vibracionales (a) E_g y (b) F_g .

Para determinar la influencia de los óxidos presentes en el composite nanoestructurado sobre las propiedades eléctricas del material, se realizaron medidas de AFM-conductivo sobre las muestras $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$ $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$. Estas medidas ponen de manifiesto las zonas conductoras del material (fase Escuterudita) frente a las no conductoras (óxidos), y permiten calcular la proporción de óxidos vs. fase Escuterudita en la muestras. En la Figura 4.8 se muestran tanto las imágenes topográficas como los correspondientes mapas de corriente de ambas muestras de dos zonas representativas de cada material.

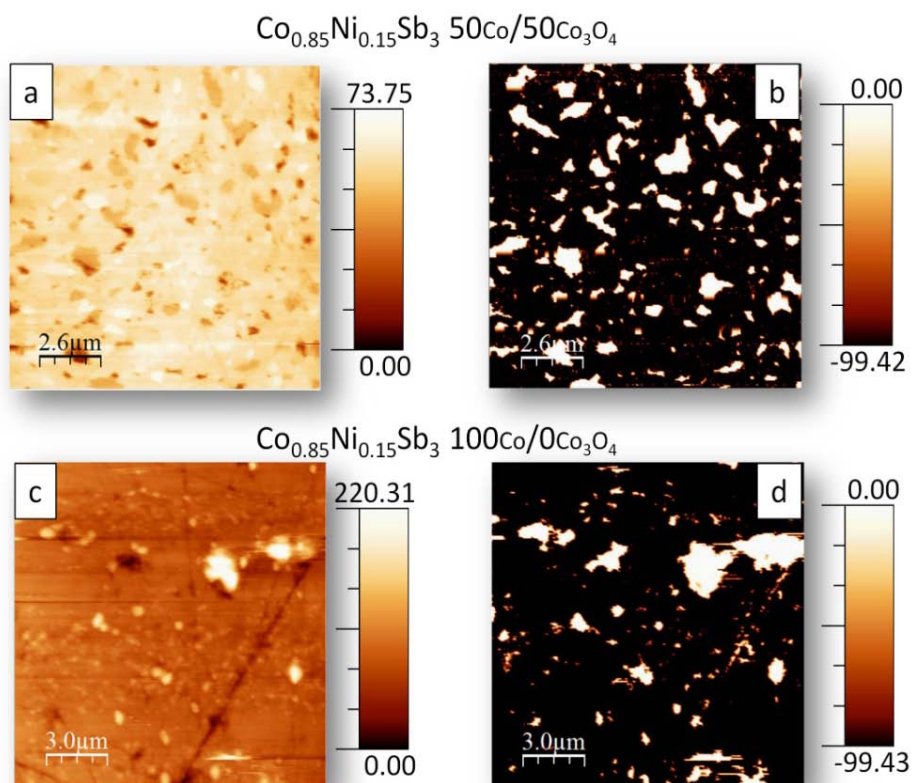


Figura 4.8. (a), (c) Imágenes topográficas y (b), (d) mapas de corriente de las muestras con concentración $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$ variando los reactivos iniciales de 50Co/50Co₃O₄ a 100Co/0Co₃O₄.

Se realizaron tres mapas de corriente de cada muestra similares a los mostrados en la Figura 4.8, y se obtuvo el promedio del área de óxidos en cada muestra mediante un análisis de las zonas conductoras y no conductoras con el software ImageJ®. En la Tabla 4.V se muestran estos resultados con la comparación de la muestra de Escuterudita donde no se ha añadido níquel como referencia 50Co/50Co₃O₄.

Tabla 4.V: % área promedio de óxidos en los mapas de corriente de las muestras con dopaje de níquel $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$ 50Co/50Co₃O₄ y 100Co/0Co₃O₄.

Muestras	% óxidos
50Co/50Co ₃ O ₄ referencia	18.2
Co _{0.85} Ni _{0.15} Sb ₃ 50Co/50Co ₃ O ₄	13.6
Co _{0.85} Ni _{0.15} Sb ₃ 100Co/0Co ₃ O ₄	8.6

Según estos resultados, se puede observar que la introducción de níquel reduce la cantidad de óxido final del composite nanoestructurado, reduciendo la fase no conductora a un valor de 13.6 % con respecto a la muestra de referencia que es del 18.2 %. También se puede apreciar que cuando se introducen los reactivos de partida como metales, la concentración final de óxido (que se produce durante la molienda) es menor, ca. 9 %.

En el siguiente apartado se detallan los resultados de las propiedades termoeléctricas de las muestras dopadas con níquel.

4.2.1.2 Propiedades termoeléctricas de las muestras dopadas con níquel

En la Figura 4.9 se muestran los resultados del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito de las diferentes muestras con concentraciones de dopado con níquel $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ siendo $x=0, 0.05, 0.09, 0.15$ y 0.30 .

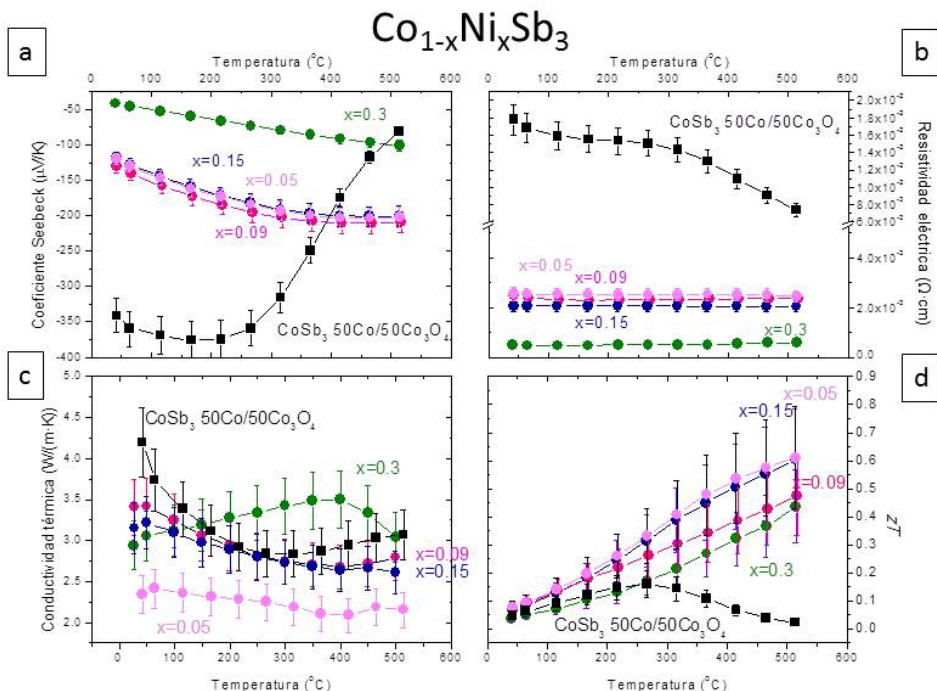


Figura 4.9. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica, (c) conductividad térmica y (d) zT de las muestras con diferente concentración de Níquel $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ donde $x = 0, 0.05, 0.09, 0.15$ y 0.3 con reactivos de partida 50Co/50Co₃O₄ y 10 % exceso en antimonio.

La primera observación con respecto a los resultados del coeficiente Seebeck es la disminución del mismo al aumentar la concentración de dopante, de acuerdo con el aumento del número de portadores con la introducción del níquel. Sin embargo, se ve una clara diferencia entre las muestras dopadas hasta $x=0.15$ y la muestra a la cual se añadió un exceso de níquel, reduciéndose el coeficiente Seebeck hasta ca. $\sim -100 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Este mismo comportamiento se confirma en la resistividad eléctrica, reduciéndose hasta un factor de cuatro. Por tanto, la conductividad eléctrica aumenta 4 veces. Es en la conductividad térmica donde la muestra con $x=0.05$ presenta una mayor variación que para las concentraciones 0.09 y 0.15, obteniéndose valores de hasta $2.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $\sim 420 ^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, esta reducción de la conductividad térmica no parece seguir una linealidad con respecto a la concentración de níquel, siendo muy parecidas las conductividades de las concentraciones 0.09 y 0.15, y observándose un

mayor valor de conductividad térmica para la muestra con concentración de níquel $x=0.3$, posiblemente debido a un exceso de níquel presente en la muestra. Finalmente, los mejores valores de figura de mérito se obtuvieron para las concentraciones de dopado con níquel $x=0.05$ y $x=0.15$.

Para los siguientes experimentos se fijó el valor de dopaje del níquel en $x=0.15$, ya que es más fácil reproducir estas concentraciones y los valores de zT son similares a la muestra con $x=0.05$.

Uno de los experimentos que se realizaron fue comparar distintas muestras con un valor fijo en el dopado de níquel, para optimizar la proporción relativa óxido/metales durante la molienda.

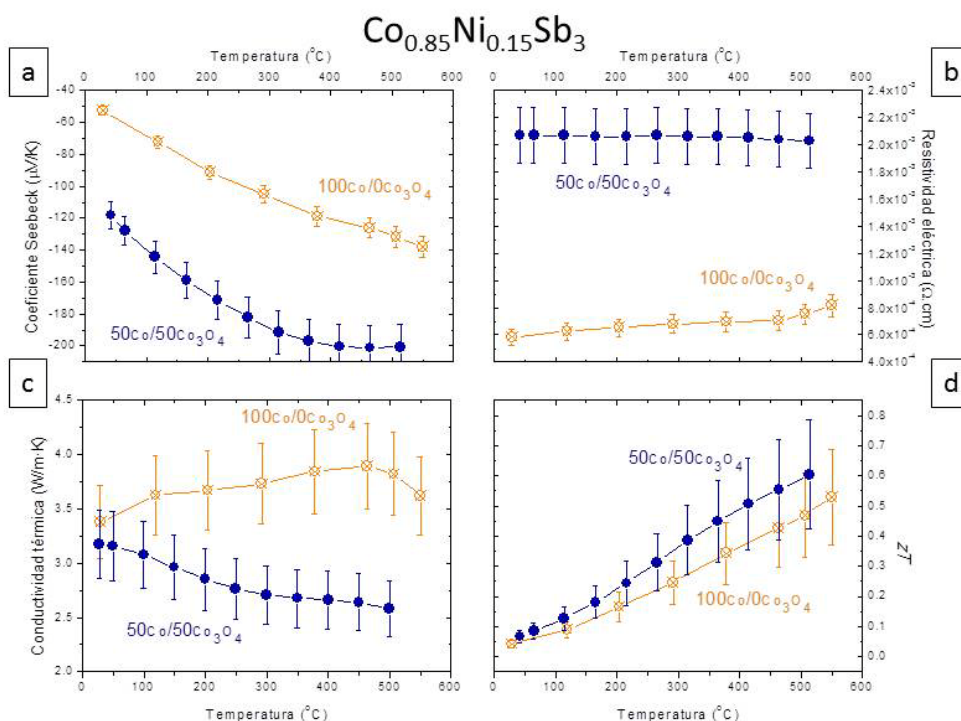


Figura 4.10. Coeficiente Seebeck, Resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito de las muestras de composición $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$ con reactivos de partida 50Co/50Co₃O₄ y 100Co/0Co₃O₄.

En la Figura 4.10 se observa la comparación de las propiedades termoeléctricas de las muestras $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{Sb}_3$ con reactivos iniciales

100Co/0Co₃O₄ y 50Co/50Co₃O₄. Los valores encontrados demostraron la efectividad de introducir óxidos como reactivos iniciales. Aunque la resistividad eléctrica aumenta por la presencia de inclusiones no conductoras, la conductividad térmica se ve muy afectada y se reduce de 3.5 a 2.5 W·m⁻¹·K⁻¹, redundando en un mejor valor de la figura de mérito.

Dentro del dopado en posiciones de cobalto, la figura de mérito alcanzada por los composites nanoestructurados en estudio con un valor de 0.6 a 514 °C se corresponde con un valor muy cercano al mejor dato reportado en la literatura de 0.7 a 527 °C del compuesto Co_{0.091}Ni_{0.09}Sb₃ [2]. He y col. [2] basan su trabajo en mejorar la conductividad térmica mediante la introducción de poros dentro de la muestra en volumen nanoestructurada. La ventaja de la introducción de inclusiones de óxidos en los composites nanoestructurados de este estudio representa una mayor estabilidad termomecánica de las muestras sinterizadas.

Esta estabilidad se corroboró mediante la comparación de dos muestras diferentes con la misma composición Co_{0.70}Ni_{0.30}Sb₃ 50Co/50Co₃O₄ realizadas con diferente polvo de molienda (Figura 4.11).

Los valores de coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito se encuentran dentro del error de las medidas, confirmando la reproducibilidad del composite nanoestructurado.

Aunque los valores finales de zT están en el orden de los mejores valores encontrados en la literatura (Figura 4.12), sin embargo se observó que pocas mejoras se podrían realizar modificando el dopado con níquel en posiciones de cobalto. Previamente ya se demostró que aunque las concentraciones de carga aumentan con el aumento de contenido en níquel, las movibilidades de las cargas disminuyen, lo que resulta en una disminución del coeficiente Seebeck y un aumento de la resistividad eléctrica [12]. Por tanto, era necesario explorar otros dopados que ayudasen en la reducción de la resistividad eléctrica.

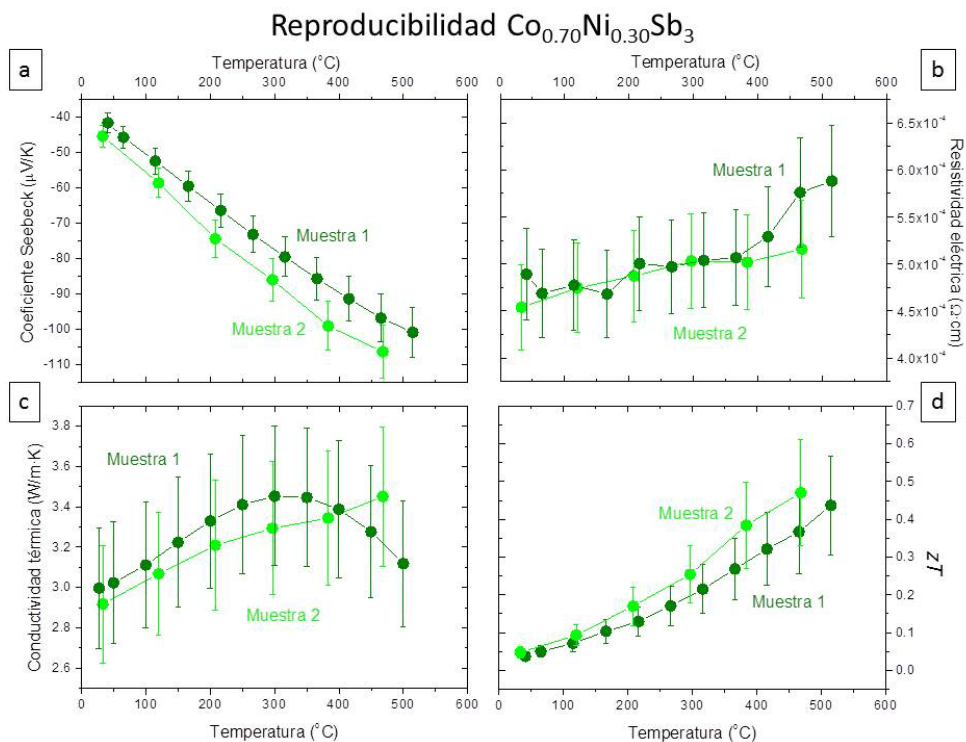


Figura 4.11. Reproducibilidad en las propiedades termoeléctricas para dos muestras con la composición $\text{Co}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Sb}_3$ con $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y 10 % de exceso de antimonio sinterizadas a la temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$.

Estudios recientes acerca de los modelos de la dinámica de la red así como la dispersión de fonones en CoSb_3 , han demostrado que el dopado en posiciones de antimonio sería más positivo para un desacople efectivo de las propiedades [3-4], por lo que los siguientes experimentos que se realizaron fueron el dopaje tanto en posiciones de antimonio, como el dopado simultáneo en ambas posiciones.

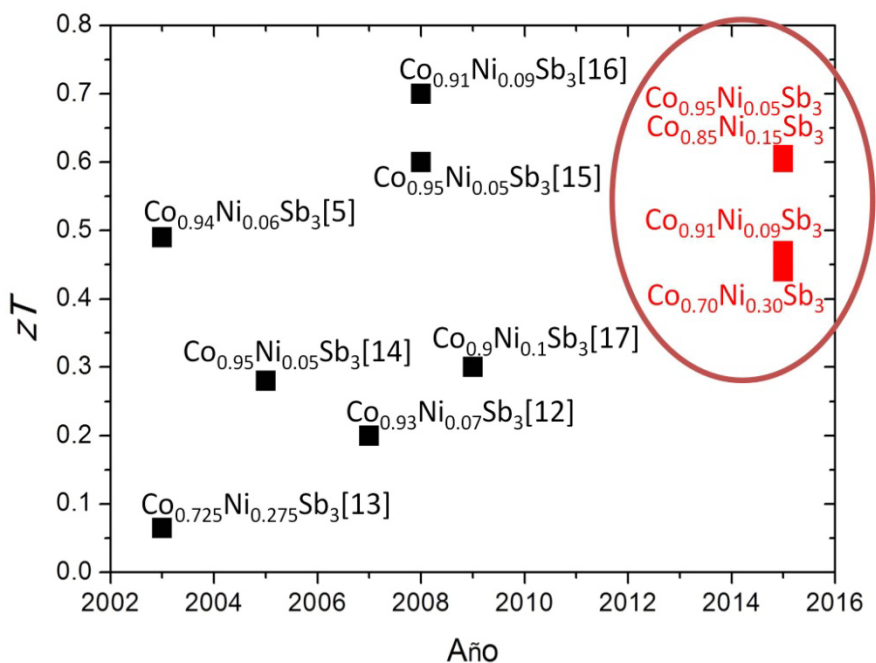


Figura 4.12. Representación de la zT frente al año de diferentes Escuteruditas dopadas con níquel encontradas en la literatura (composiciones en negro)[5, 12-17] en comparación con los datos presentados en esta tesis (composiciones en rojo).

4.2.2 Dopado en posiciones de antimonio

Una manera efectiva de mantener la baja conductividad térmica pero mejorar la resistividad eléctrica sería el dopado en posiciones de antimonio. Mediante el estudio de la densidad de estados de los fonones se determinó que el calor se transmite a través de las vibraciones de los modos de antimonio [3]. Por tanto, cambios en este espectro de vibración de los fonones mediante sustitución en los anillos disminuiría la conductividad térmica de la red mientras que la resistividad eléctrica disminuiría también [18-19].

Se han obtenido valores muy prometedores mediante el dopado en posiciones de antimonio con telurio, llegando a valores próximos a 1 [20]. Sin embargo, el telurio posee una solubilidad limitada a $x=0.15$ para la fórmula $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ debido a que la estructura se satura rápidamente con la carga negativa, ya que cada telurio (con valencia 6) aporta un electrón por cada

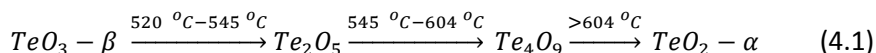
antimonio sustituido (valencia 5). Un método para aumentar la solubilidad del telurio es introducir un co-dopante, por ejemplo, con un elemento del grupo IV, como el estaño o el germanio. Se han obtenido valores de $zT=1.1$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el compuesto $\text{CoSb}_{2.75}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$ o de 1.1 a $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el compuesto $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_{0.20}$ [18-19]. Otra aproximación para aumentar la figura de mérito es el co-dopado con selenio, obteniéndose hasta valores de $zT=1.29$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el compuesto $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$, uno de los mejores valores para Escuteruditas tipo-n obtenidos únicamente mediante dopado [21].

4.2.2.1. Molienda y caracterización del CoSb_3 dopado con telurio

El primer paso para observar la influencia de los composites nanoestructurados en estudio sobre el límite de solubilidad del telurio dentro de la estructura de la Escuterudita fue realizar varias moliendas con composiciones $x= 0.05, 0.1, 0.15$ y 0.2 para la fórmula $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$. Todas las moliendas se realizaron con una composición de los reactivos de partida de $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y 10% de exceso en antimonio. En la Figura 4.13 se muestra la evolución estructural y composicional con la molienda a $0, 3, 14$ y 16 horas, así como la evolución estructural de la muestras sinterizadas para la composición con telurio $x=0.15$. Con respecto a las moliendas con níquel, para la formación de la Escuterudita dopada con telurio se necesitó un tiempo de molienda >16 horas.

Comparando con la evolución de las fases en anteriores moliendas, se observó una cinética más lenta en la aparición de la fase Escuterudita, no observándose ningún pico característico de esta fase a las 3 horas de molienda. Se fijó el tiempo óptimo de molienda para 16 horas, donde la mayor parte del antimonio ha reaccionado para formar la fase Escuterudita, y se comienza a observar la descomposición de la fase Escuterudita en CoSb_2 y antimonio. Tras la sinterización a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 minutos y 50 MPa , se observa la desaparición del CoSb_2 y la aparición de nuevos picos de difracción de Rayos X en la región de $32\text{-}34^{\circ}2\theta$, pudiéndose asignar al Te_4O_9 (JCPDS 027-1448) con los picos de difracción de Rayos X a 32.8 y $33.3^{\circ}2\theta$.

El compuesto Te_4O_9 se forma por la descomposición del óxido de telurio TeO_3 en aire a temperaturas mayores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22]. Las posibles reacciones de descomposición del óxido de telurio recogidas en la ecuación (4.1) fueron descritas por Cornette y col. [23]:



con lo que al aumentar la temperatura en el SPS, estas fases que comenzarían siendo amorfas, podrían llegar a cristalizarse, apareciendo en los difractogramas de rayos X.

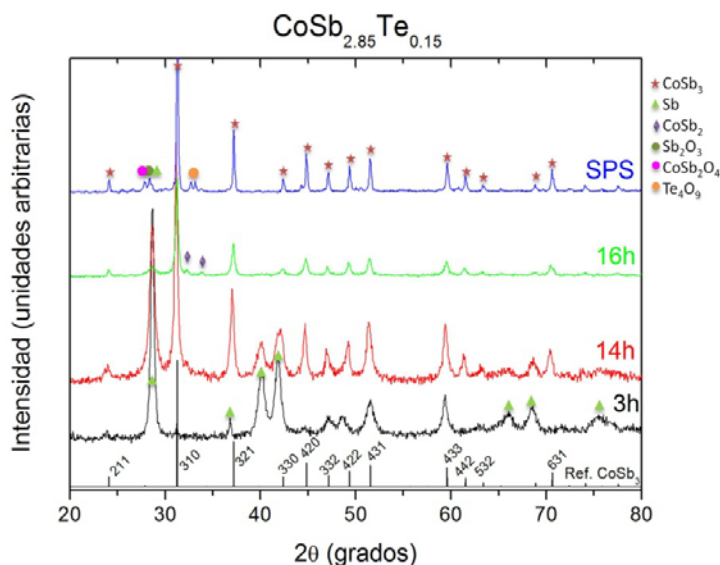


Figura 4.13. Evolución de la molienda mediante el estudio por difracción de rayos X para la composición $CoSb_{2.85}Te_{0.15}$, así como el difractograma de rayos X del polvo una vez compactado.

En las Figuras 4.14 (a) y (b) se muestra las diferentes moliendas a tiempo 14 horas, así como los difractogramas de rayos X de las diferentes mezclas finales sinterizadas en SPS a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 minutos y 50 MPa, respectivamente.

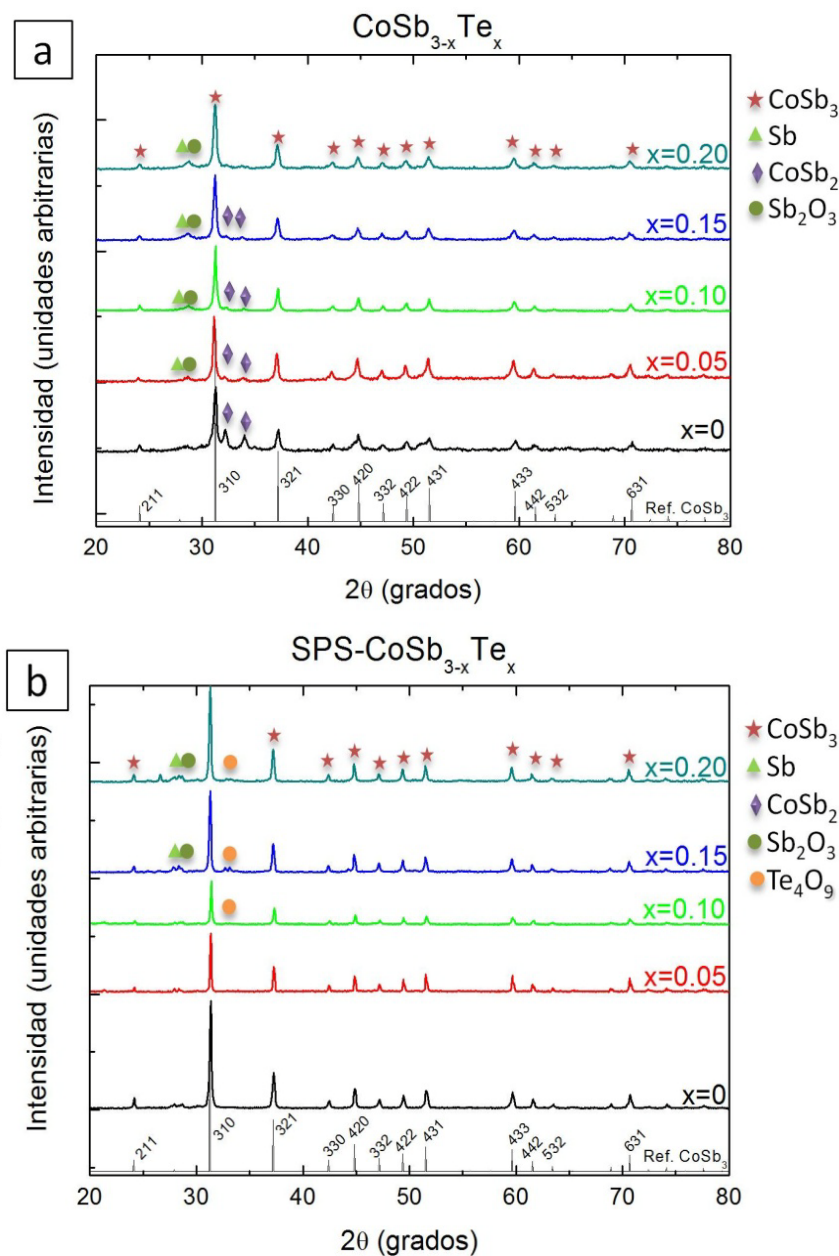


Figura 4.14. (a) Comparación de los diferentes difractogramas de rayos X con distintas concentraciones de telurio de partida, así como la referencia sin dopar; (b) Difractogramas de las muestras sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.

Una observación importante es que los picos de difracción de rayos X correspondientes a óxidos de telurio comienzan a aparecer a partir de la

composición $x=0.10$, aumentando su intensidad a medida que aumentamos la concentración de telurio. Esta incorporación del telurio a la estructura es observable por un leve aumento en el parámetro de red desde 9.023 \AA a 9.037 \AA . Este aumento del parámetro de red al introducir telurio en la estructura con un radio covalente menor (1.37 \AA del telurio frente a 1.41 \AA del antimonio) ya ha sido observado previamente [19] y se relaciona con un cambio en la estructura de la red.

Se analizó la composición química de los composites compactados a 600°C mediante EDS. En la Tabla 4.VI se observan las fórmulas iniciales de las composiciones estequiométricas añadidas al comienzo de la molienda, el % atómico de cada elemento medido por EDS y la fórmula final del compuesto.

Tabla 4.VI: % atómico del cobalto, telurio y antimonio tomado en un área de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ aproximadamente en las muestras con fórmula $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ donde $x=0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizadas a 600°C , según los análisis EDS.

Fórmula inicial	Co	Sb	Te	Fórmula final
CoSb_{2.95}Te_{0.05}	23.91	75.36	0.73	Co_{0.96}Sb_{3.01}Te_{0.03}
CoSb_{2.90}Te_{0.10}	24.76	73.14	2.10	Co_{0.99}Sb_{2.93}Te_{0.084}
CoSb_{2.85}Te_{0.15}	22.94	73.32	3.62	Co_{0.92}Sb_{2.93}Te_{0.145}
CoSb_{2.80}Te_{0.20}	23.99	72.10	3.91	Co_{0.96}Sb_{2.88}Te_{0.16}

En todas ellas se observa un ligero exceso de antimonio en la composición, y un menor % atómico de telurio respecto al valor introducido inicialmente en la molienda.

Como una primera aproximación para observar la distribución de fases dentro de los composites y los caminos de conducción en la fase conductora percolada, se realizaron mapas de corriente mediante un AFM con una punta conductora en contacto con la superficie de la muestra para las composiciones con telurio $x=0.15$ y 0.20 .

En la Figura 4.15 se muestran las imágenes topográficas, los mapas de corriente y el análisis realizado mediante el software comercial ImageJ® para ambas muestras.

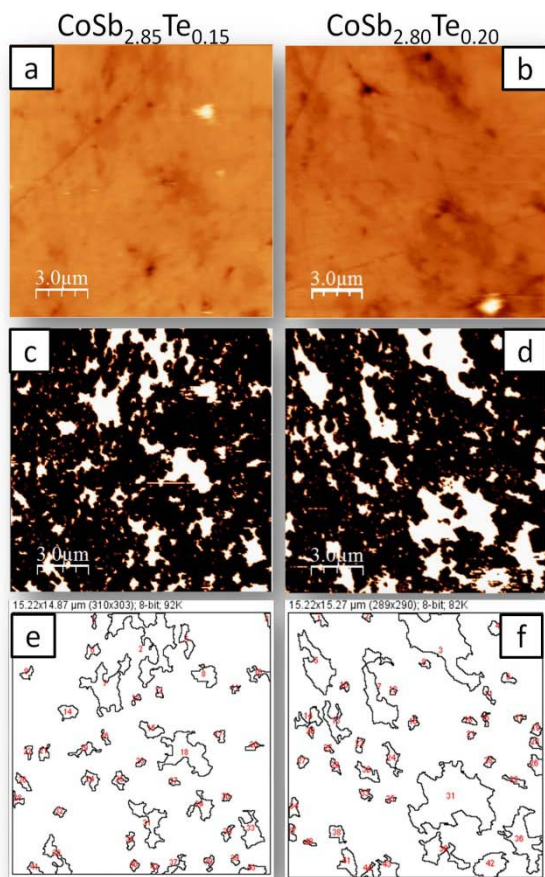


Figura 4.15. (a), (b) Imágenes topográficas; (c), (d) mapas de corriente y (e), (f) imágenes analizadas mediante el software ImageJ®, de las muestras con concentración $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ y $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ con reactivos iniciales $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y 10 % de exceso de antimonio.

En los mapas de corriente se observa la percolación de las fases conductoras, y cómo las fases óxidas se agregan formando partículas con un tamaño de pocas micras. Para obtener un promedio de la fase no conductora frente a la conductora, se tomaron mediante AFM-Conductivo tres imágenes diferentes de cada muestra, y se analizaron mediante el programa ImageJ®, obteniéndose el % de óxidos con respecto al telurio

incorporado al comienzo de la molienda. En la tabla 4.VII se muestran estos valores comparándolos con la muestra de referencia sin telurio $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$.

Tabla 4.VII: % área promedio de óxidos en los mapas de corriente de las muestras con telurio $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ y $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ con reactivos iniciales $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y 10 % de exceso de antimonio, y la comparación con la muestra de referencia sin dopaje $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$.

Muestras	% óxidos
$50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ referencia	18.2
$\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$	16.02
$\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$	15.94

La incorporación de Telurio como dopante produce una disminución en el % de óxidos con respecto a la muestra de referencia. Sin embargo, la proporción de óxidos es mayor que en las muestras dopadas con níquel para el mismo dopado $x=0.15$, seguramente por la aparición de óxidos de telurio en la mezcla. Para la concentración $x=0.15$ y $x=0.20$ se obtienen unos valores de % área promedio muy próximos, que se corresponde con la composición final determinada por EDS para la muestra asignada como $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}$, la cual posee realmente una composición de telurio de $x=0.16$.

Finalmente, para estudiar la incorporación del telurio dentro de la estructura de la Escuterudita se realizó un estudio del desplazamiento de las bandas del CoSb_3 dependiendo del % de telurio mediante espectroscopia Raman, como ya se hizo previamente para el dopado con níquel. En la Tabla VIII se recogen los valores teóricos de las diferentes vibraciones del CoSb_3 , así como la muestra de referencia sin dopaje $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y las dos muestras dopadas con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$, siendo $x=0.05$, 0.15 y 0.20 . Estos desplazamientos de las bandas Raman del CoSb_3 dopado se observan claramente en la Tabla 4.VII y la Figura 4.16.

Tabla 4.VIII: Modos de vibración teóricos de la fase Escuterudita y la comparación con las muestras dopadas con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ siendo $x = 0, 0.15$ y 0.20 .

$\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$	F_g (cm^{-1})	F_g (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})	F_g (cm^{-1})	F_g (cm^{-1})	E_g (cm^{-1})
Teórico	83	97	139	157	178	182
x=0	81.51	109.70	135.14	152.82	178.73	186.88
x=0.05	81.10	108.68	134.18	151.35	177.58	185.06
x=0.15	80.08	107.86	133.39	150.37	176.88	183.76
x=0.20	78.25	107.78	132.57	150.36	177.11	183.71

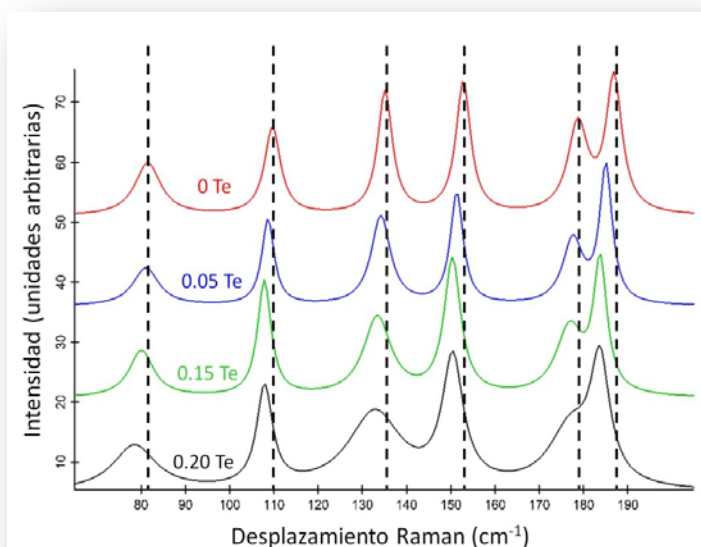


Figura 4.16. Desplazamientos Raman de los modos de vibración para la fase Escuterudita dopada con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 50 Co /50 Co_3O_4 , siendo $x=0, 0.05, 0.15$ y 0.20 .

Como anteriormente en las muestras dopadas con níquel, hay un desplazamiento de los modos Raman hacia el rojo (menores números de onda) al aumentar la concentración de telurio dentro de la estructura Escuterudita, lo que indicaría una menor constante de fuerza, y por tanto, mayor vibración y menor energía de los enlaces. El desplazamiento Raman hacia el rojo no se ve tan marcado en la composición de telurio $x=0.20$, seguramente porque, como ya se observó por EDS, la composición de esta fase es similar a la de la muestra con $x=0.15$ de telurio. Sin embargo, el mayor ensanchamiento de las bandas sí que indicaría una mayor

modificación en la celda unidad de la estructura con respecto a las anteriores concentraciones.

Haciendo un estudio más exhaustivo para la composición $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ de la distribución de las diferentes fases mediante espectroscopia Raman, se observaron las mismas fases que en el caso de dopado con Níquel, asignándose el color azul a la fase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ valentinita, y el color magenta al óxido ternario CoSb_2O_4 .

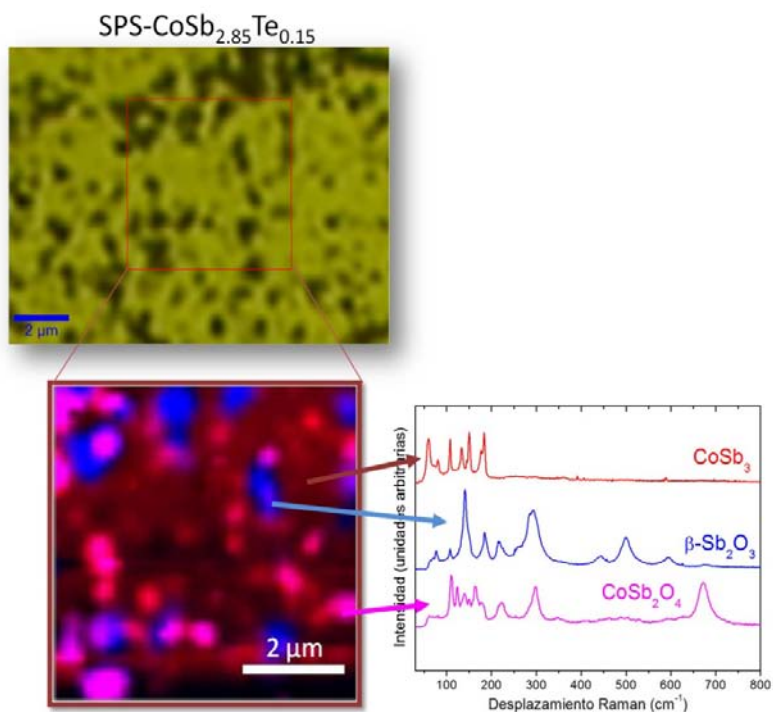


Figura 4.17. Imagen óptica, imagen Raman y espectros Raman de las diferentes fases encontradas en la muestra compacta a 600 °C de $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ así como la asignación de dichas fases.

En las imágenes Raman de la superficie no se observaron fases relacionadas con los óxidos de telurio. Como se comentó, el posible óxido presente en nuestro composite sería el Te_4O_9 . Este óxido posee 26 modos Raman activos $\Gamma = 13 A_g + 13 E_g$, siendo los modos Raman más intensos 340 cm^{-1} y 718 cm^{-1} , atribuidos a las vibraciones simétricas y antisimétricas del enlace $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_1\text{-Te}^{\text{VI}}$ respectivamente, el modo Raman a 659 cm^{-1} se

atribuye a las vibraciones de un enlace terminal $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, mientras que el modo de vibración a 621 cm^{-1} se le atribuye a un enlace terminal $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$. Sin embargo, no se observa ninguna de estos modos Raman en los diferentes espectros recogidos en la imagen Raman. Puede ser posible que la concentración de óxidos de telurio sea muy pequeña, y en el área seleccionada no aparece, o que las bandas Raman solapen con las correspondientes a otros óxidos que son más abundantes.

4.2.2.2. Propiedades termoeléctricas de las muestras dopadas con telurio

Se midió el coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y conductividad térmica para las muestras dopadas con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 4.18.

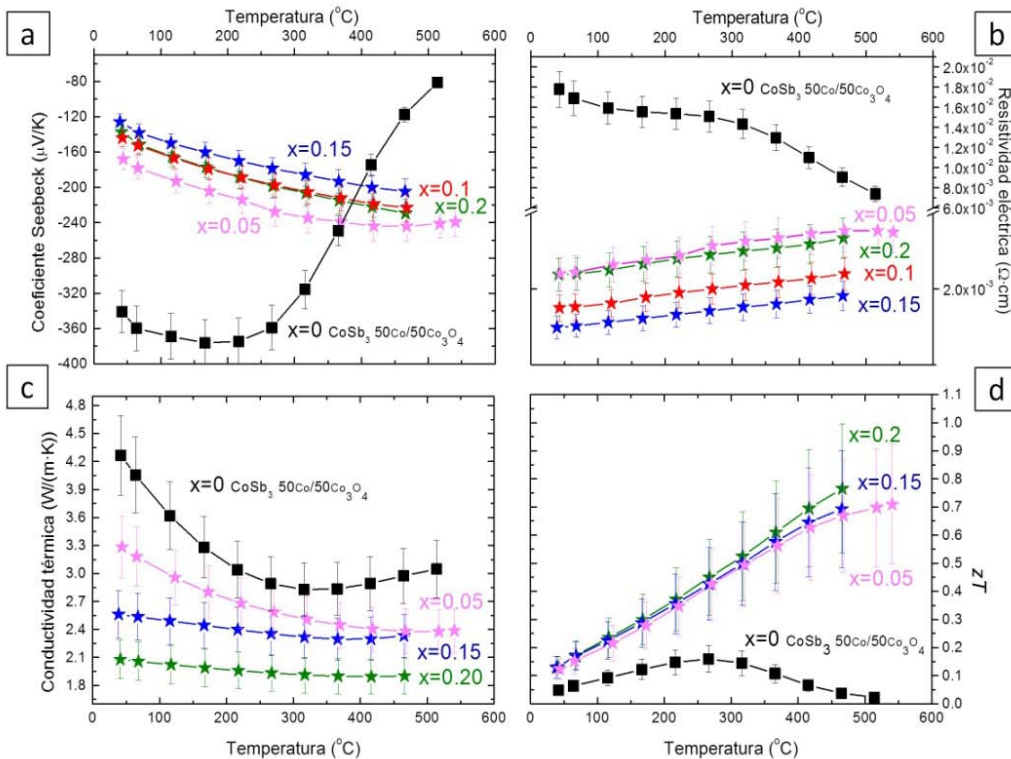


Figura 4.18. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las diferentes muestras dopadas con telurio con fórmula $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$, siendo $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ y 0.2 , partiendo de la base $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y 10 % de exceso en antimonio.

Como se puede observar en las propiedades termoeléctricas, las muestras de composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 siguen una tendencia similar, disminuyendo el coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica al aumentar la concentración de telurio en la muestra. Esta tendencia es lógica, ya que al aumentar el número de portadores la fase Escuterudita posee un comportamiento más metálico. Sin embargo, la muestra de composición $x=0.2$ no se ajusta a dicha tendencia. Aunque por EDS se observó una concentración menor de telurio de la esperada, sería posible que parte de este telurio esté como óxido, no habiendo entrado en la estructura, por las propiedades similares a las muestras de menor concentración de telurio. Por lo tanto, se podría corroborar el límite de solubilidad de la literatura de $x=0.15$ para el telurio, ya que la muestra con $x=0.2$ no sigue una tendencia general como las anteriores. Sin embargo, esta concentración es la que muestra una conductividad térmica más baja con respecto a las anteriores concentraciones, alcanzándose valores incluso de $1.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, el cual es un valor inusual en la literatura para Escuteruditas dopadas, donde los valores de conductividad se encuentran en torno a $2.5\text{-}4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, para los mejores casos [24-25].

Gracias a estas conductividades térmicas tan bajas, se obtuvieron valores de zT de 0.77 a 466°C para $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}$ y zT de 0.70 a 465°C para $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$, mejorando nuestra figura de mérito con respecto al dopado con níquel, pero dentro de los valores habituales para este tipo de dopado con telurio (entre $zT=0.6\text{-}1.1$)[20, 26-29].

Por tanto, se exploró la opción de multi-dopado en posiciones de antimonio manteniendo la concentración de telurio con mejores resultados $x=0.15$ y $x=0.20$.

4.2.3. Optimización de la figura de mérito de los composites nanoestructurados dopados con telurio.

Para mejorar las figuras de mérito obtenidas con diferentes concentraciones de telurio se siguieron dos rutas principales: la primera fue un co-dopado en posiciones de antimonio con otros elementos como el

estaño o el selenio, y la segunda, la modulación de las inclusiones de óxidos mediante la modificación de los reactivos de partida.

4.2.3.1. Co-dopado en posiciones de antimonio

Como se comentó al principio, el límite de solubilidad del telurio viene dado por la cantidad de carga negativa que puede aceptar la estructura de la Escuterudita. Sin embargo, el co-dopado con elementos del grupo IV aumentaría este límite de solubilidad y las propiedades termoeléctricas del material, estabilizando las cargas.

Dentro de los elementos del grupo IV, Liu y *col.* [19] realizaron un estudio para los elementos Si, Ge, Sn y Pb, llegando a la conclusión que sólo el germanio y el estaño entran dentro de la estructura. Entre ambos elementos, se eligió el estaño por ser más abundante y barato.

Por otro lado, se estudió el co-dopado en posiciones de antimonio sustituyendo parte del telurio por selenio. El selenio ayudaría a la eficiencia termoeléctrica del composite disminuyendo la resistividad eléctrica y, al crear distorsiones en los anillos del *pnictogen*, disminuyendo la conductividad térmica del material.

En la Figura 4.19 se observan los difractogramas de rayos X para las diferentes composiciones que se eligieron según datos bibliográficos y nuestra propia experiencia de las mejores composiciones de telurio. Por tanto, se tomó como referencia la composición con $x=0.15$ de telurio para la fórmula $\text{CoSb}_{3-x-y}\text{Te}_x(\text{Se/Sn})_y$, y un valor de $y=0.05$ para el selenio y el estaño. Por otro lado, se realizó otra composición variando la composición de telurio a $x=0.20$ y fijando $y=0.05$ para el selenio.

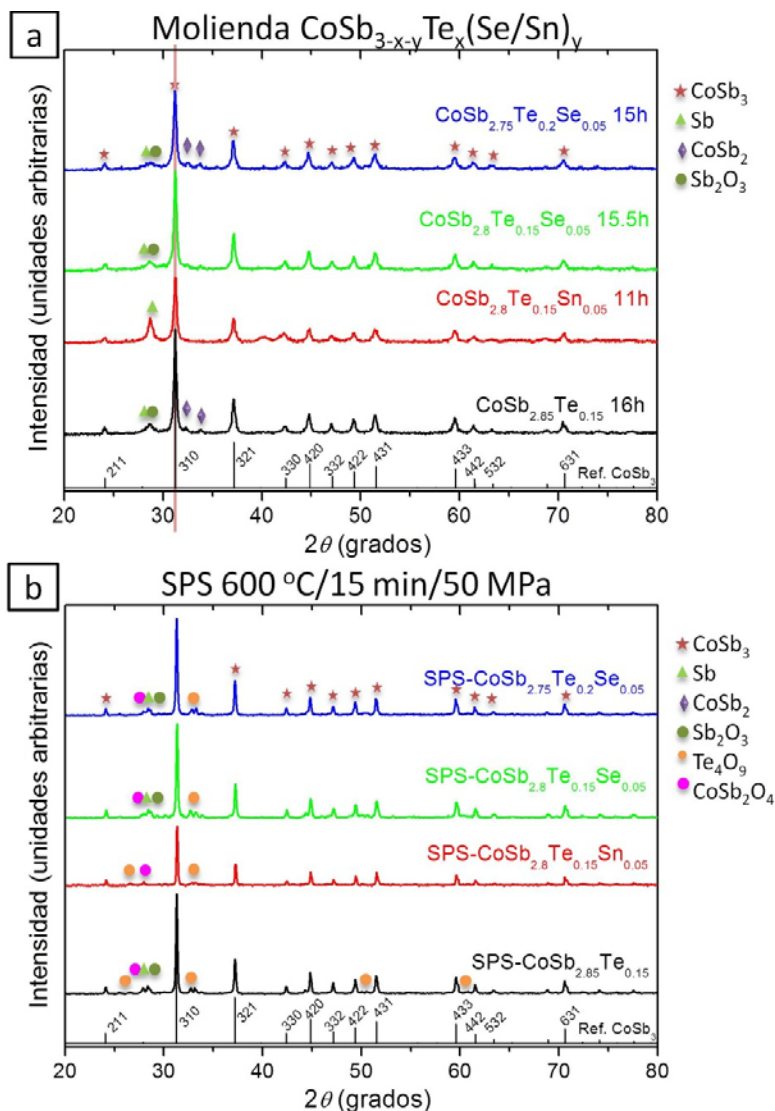


Figura 4.19. Difractogramas de Rayos X de (a) Moliendas de las diferentes composiciones $\text{CoSb}_{3-x-y}\text{Te}_x(\text{Sn/Se})_y$ señalando los tiempos de molienda y las diferentes fases encontradas; (b) muestras sinterizadas en SPS a 600 °C/15 minutos/50 MPa.

Como en los difractogramas de las moliendas a diferentes composiciones de telurio, la primera observación es la variación de las fases secundarias óxidas de la molienda a las muestras sinterizadas. Mientras que al terminar la molienda se observa un pico de difracción de rayos X a aproximadamente $28.7^\circ 2\theta$ con un importante ensanchamiento, relacionado

con el antimonio metálico (JCPDS 35-732), pero pudiendo contener otro tipo de óxidos amorfizados, al realizar la sinterización aparecen más definidos los picos DRX a $27.9^\circ 2\theta$ (CoSb_2O_4 , JCPDS 01-080-8425), $28.4^\circ 2\theta$ (Sb_2O_3 senarmonita, JCPDS 43-1071) y el pico a $28.7^\circ 2\theta$ del antimonio. También se observa la desaparición de la fase secundaria CoSb_2 , mientras que aparecen los picos de difracción de rayos X característicos del óxido de telurio Te_4O_9 (JCPDS 27-1448) a 32.8° y $33.3^\circ 2\theta$.

Mientras que para las moliendas con selenio el tiempo de molienda requerido fue próximo a 16 horas, al introducir el estaño se observa la formación de la fase Escuterudita en un tiempo mucho menor, aspecto que podría indicar que el estaño entra más fácilmente en la estructura.

Esta introducción en la estructura es posible observarla mediante pequeñas modificaciones en 2θ . Comparando el parámetro de red para la composición $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ (9.037 \AA) con respecto a las muestras co-dopadas $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.15}(\text{Se/Sn})_{0.05}$ (9.023 \AA) se observa una reducción del parámetro de red. Esta reducción parece estar más relacionada con la diferente composición de antimonio que con el radio covalente del estaño (1.40 \AA) o del selenio (1.17 \AA), ya que en ambos casos se reduce el parámetro de red.

En la Tabla IX se muestran los valores en % atómico para cada elemento, así como la fórmula inicial y la obtenida finalmente mediante el análisis de la composición química por EDS.

Tabla 4.IX: % atómico del cobalto, telurio, antimonio y selenio/estaño tomado en un área de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ aproximadamente en las muestras $\text{CoSb}_{3-x-y}\text{Te}_x(\text{Se/Sn})_y$ donde $x=0.15$ o 0.20 e $y=0.05$, con $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ de composición de óxidos inicial y sinterizadas a 600°C , según los análisis EDS.

Fórmula inicial	Co	Sb	Te	Se/Sn	Fórmula final
$\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}$	26.15	68.31	3.66	/1.88	$\text{Co}_{1.05}\text{Sb}_{2.73}\text{Te}_{0.15}\text{Sn}_{0.08}$
$\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$	25.58	69.43	3.79	1.19/	$\text{Co}_{1.02}\text{Sb}_{2.93}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$
$\text{CoSb}_{2.75}\text{Te}_{0.20}\text{Se}_{0.05}$	29.14	65.74	3.77	1.34/	$\text{Co}_{1.17}\text{Sb}_{2.63}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$

Contrariamente al caso anterior de las moliendas con diferentes proporciones de telurio, en este caso se observa un exceso de cobalto en la

composición. En la composición con telurio $x=0.20$, el % atómico revela la misma composición en telurio que en la muestra $x=0.15$, por lo que se corrobora que ese es el límite de solubilidad de la estructura. Por tanto, no se ha conseguido mejorar la solubilidad en nuestras muestras mediante esta aproximación.

Finalmente, se midieron las propiedades termoeléctricas de estas composiciones para observar cómo afecta el co-dopado. En la Figura 4.20 se muestran los valores de coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica para las tres composiciones. Sin embargo, al realizar las medidas de conductividad térmica, tanto la muestra con estaño $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}$ como la muestra de fórmula $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}\text{Se}_{0.05}$ son mecánicamente inestables, pudiéndose ser debido a defectos puntuales o bien a reacciones durante los ensayos térmicos..

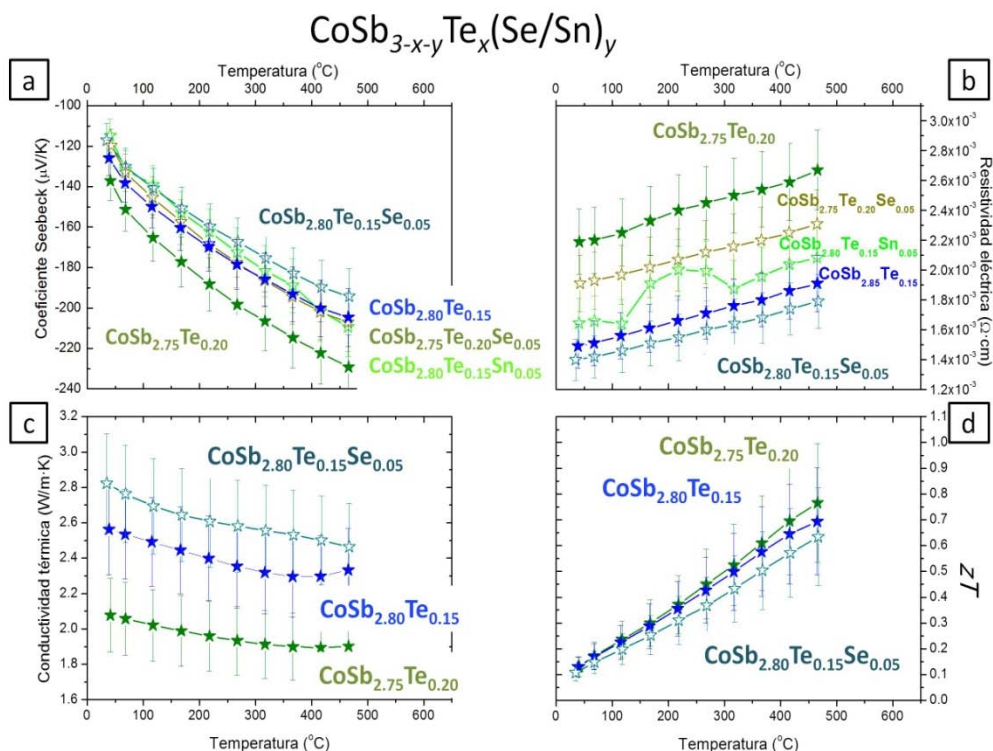


Figura 4.20. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica, (c) conductividad térmica y (d) figura de mérito de las muestras co-dopadas en posiciones de antimonio con telurio y estaño o selenio.

Como se observa en la figura, el coeficiente Seebeck se ve ligeramente modificado por la introducción de selenio o estaño. Sin embargo, en la resistividad eléctrica se hubiera esperado una considerable mejora al introducir el selenio que no sucede. Al tener solo el dato de conductividad térmica de la muestra con composición $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$ no se puede hacer una valoración concluyente de si esta optimización hubiera sido válida para mejorar la figura de mérito. Sin embargo, dado que en esta muestra la conductividad térmica aumenta, siendo finalmente la figura de mérito menor, y dado que a altas temperaturas las otras composiciones no fueron estables, se valoró continuar la optimización centrándonos en la modulación de las fases óxidas del composite nanoestructurado.

4.2.3.2. Modulación de las fases óxidas

Como se observó previamente en el capítulo 3, mediante la modificación de los reactivos iniciales, en particular dependiendo de la cantidad de óxido de cobalto añadido al comienzo de la molienda, las propiedades termoeléctricas variaban significativamente, pudiendo modularlas dependiendo de los óxidos finales presentes en el composite nanoestructurado.

El mejor factor de potencia se obtuvo con la composición 50Co/50Co₃O₄, así que partiendo de esta base, se realizaron varios experimentos aumentando la proporción de cobalto metálico en la molienda, con las dos concentraciones de telurio más prometedoras: x=0.15 y 0.20 para la fórmula $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$. En la tabla 4.X se muestran los valores de factor de potencia para las diferentes composiciones realizadas con cada concentración de telurio, siendo X el porcentaje en peso relativo que se ha añadido a la molienda..

Tabla 4.X: Factores de potencia para diferentes experimentos modificando los reactivos iniciales para las composiciones $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$, siendo x=0.15 y 0.20. Unidades $[\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}]$

XCo/(100-X)Co₃O₄	X=0.15	X=0.20
50Co/50Co₃O₄	2.19E ⁻³	1.97E ⁻³
63Co/37 Co₃O₄	2.51E ⁻³	2.46E ⁻³
75Co/25 Co₃O₄	2.86E ⁻³	2.73E ⁻³
100Co/0 Co₃O₄	2.93E ⁻³	2.86E ⁻³

Graficando estos datos, se observa una saturación en el factor de potencia para > 75 % de cobalto introducido como metal.

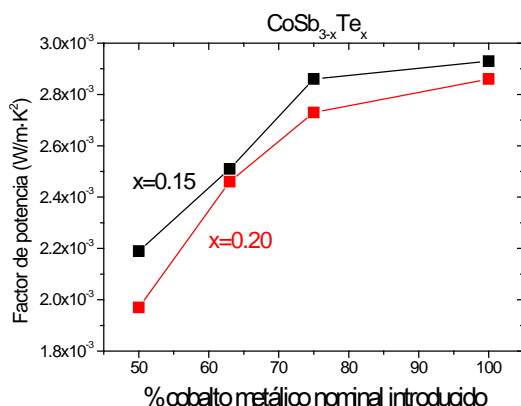


Figura 4.21. Factores de potencia para las diferentes composiciones iniciales $\text{XCo}/(100-\text{X})\text{Co}_3\text{O}_4$ en las muestras dopadas con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$.

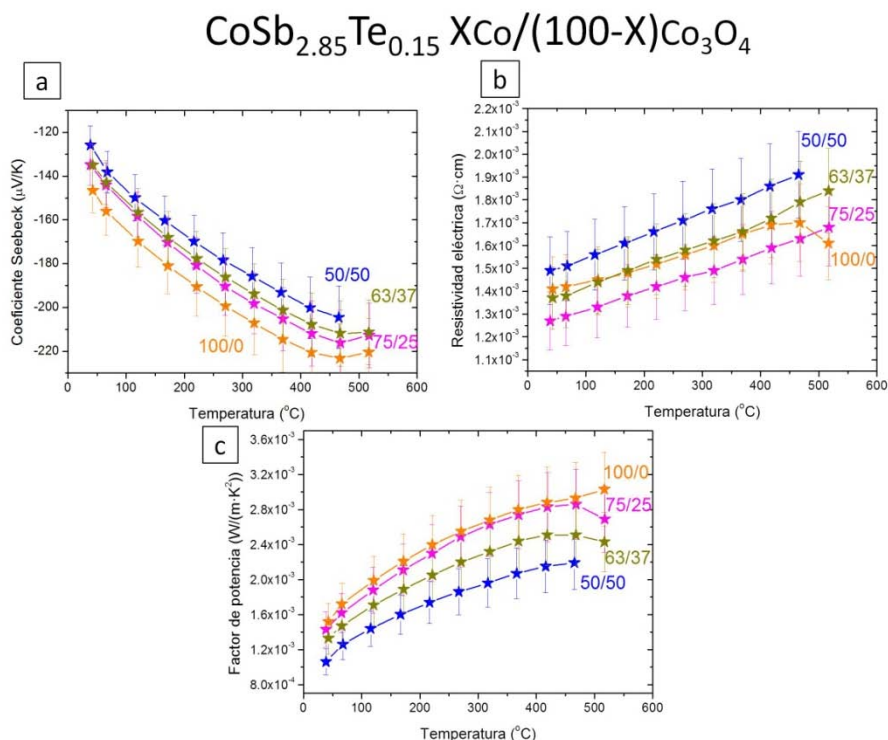


Figura 4.22 Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia para las muestras $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ con diferentes concentraciones iniciales de cobalto/óxido de cobalto, sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.

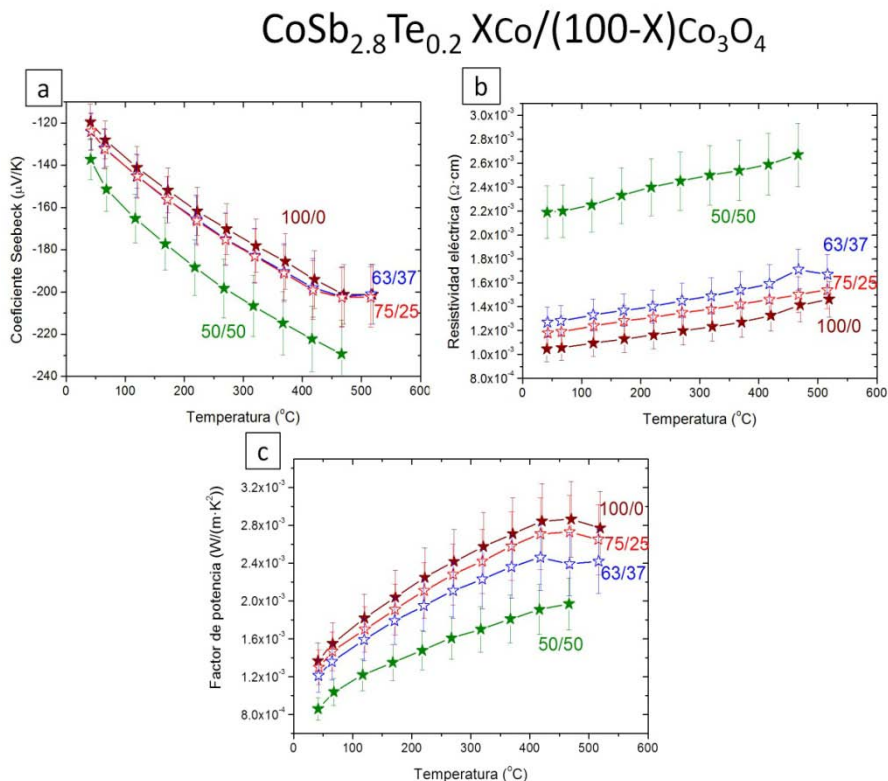


Figura 4.23. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia para las muestras $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}$ con diferentes concentraciones iniciales de cobalto/óxido de cobalto, sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.

En ambos lotes de muestras se observa una tendencia similar donde el factor de potencia aumenta al aumentar la concentración de cobalto metálico en la mezcla de reactivos iniciales.

Para medir la conductividad térmica, se eligió la muestra $75\text{Co}/25\text{Co}_3\text{O}_4$ para la composición $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$, ya que la de composición $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ parecía descomponerse a temperaturas muy altas, y la muestra $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ para la composición $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}$.

En la Figura 4.24 se muestran las conductividades térmicas de estas composiciones y la comparación con las muestras 50Co/50Co₃O₄, así como sus figuras de mérito.

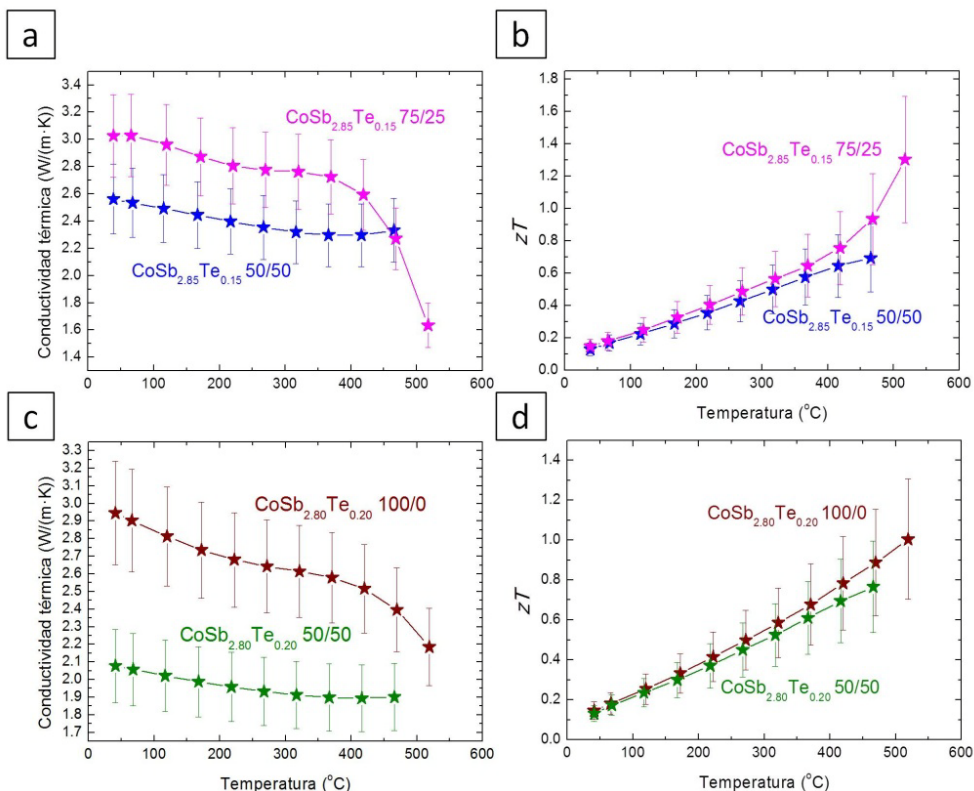


Figura 4.24. (a) Conductividad térmica y (b) zT para la composición CoSb_{2.85}Te_{0.15} partiendo de los reactivos iniciales 50Co/50Co₃O₄ y 75Co/25Co₃O₄; (c) Conductividad térmica y (d) zT para la composición CoSb_{2.8}Te_{0.2} partiendo de los reactivos iniciales 50Co/50Co₃O₄ y 100Co/0Co₃O₄.

Como se puede observar en la figura de mérito, se llegaron a conseguir valores de zT de 1.3 a 517 °C y 1.0 a 519 °C para las composiciones CoSb_{2.85}Te_{0.15} 75Co/25Co₃O₄ y CoSb_{2.8}Te_{0.2} 100Co/0Co₃O₄, respectivamente.

Sin embargo, la disminución brusca de la conductividad térmica a altas temperaturas indicaba también una descomposición o modificación de la fase Escuterudita, por lo que se pasó a realizar un estudio de la estabilidad de estas composiciones a altas temperaturas.

4.2.3.2.1. Estabilidad de las muestras a altas temperaturas

Para comprobar la estabilidad de las fases se procedió a hacer un estudio estructural mediante rayos X de las muestras antes y después de calentarse hasta 525 °C.

En la Figura 4.25 (a) y (b) se observan los difractogramas de rayos X para las muestras antes y después de realizar el calentamiento.

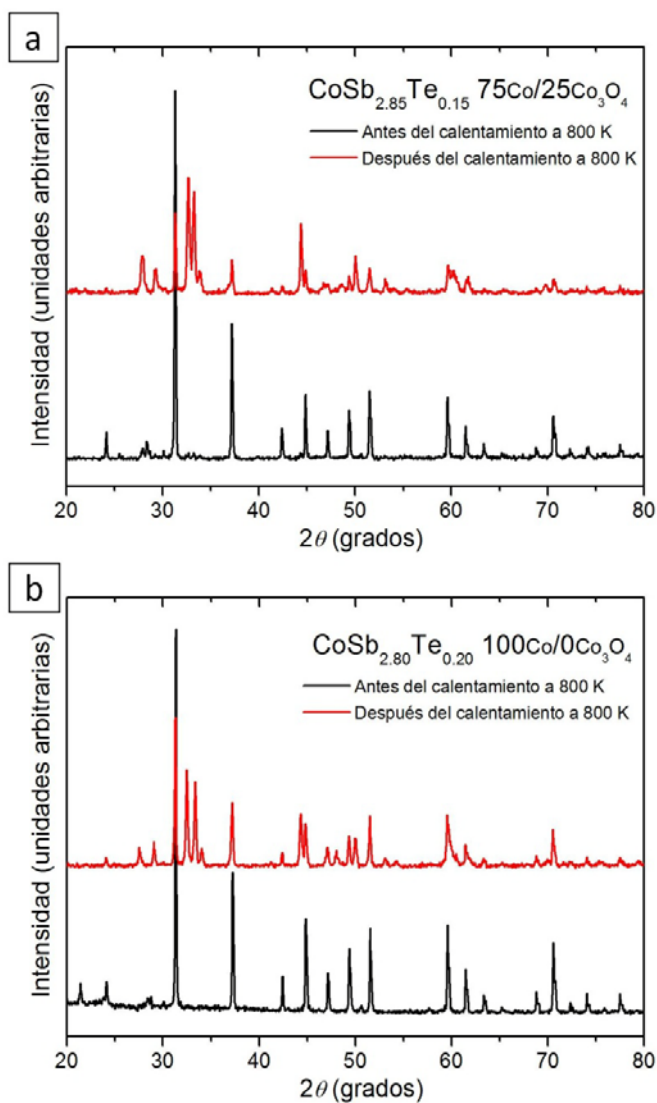
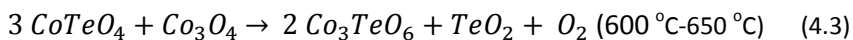


Figura 4.25. Difractogramas de rayos X de las muestras de composición $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15} \text{ 75Co/25Co}_3\text{O}_4$ y $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20} \text{ 100Co/0Co}_3\text{O}_4$ antes del calentamiento a 525 °C (línea negra) y después del calentamiento realizado a 525 °C (línea roja).

Se observa claramente la descomposición de la fase Escuterudita hacia fases correspondientes con óxidos de telurio, en especial aumentan en intensidad los picos de difracción de rayos X principales de la fase Te_4O_9 . Sin embargo, se observan otros picos de difracción de rayos X que no pudieron ser indexados y que pueden pertenecer a las fases Te_2O_5 , $\alpha\text{-TeO}_2$ o CoTeO_4 .

Por tanto, se puede concluir que estas composiciones con mayor proporción de cobalto metálico en los reactivos de partida son más inestables a la oxidación, pudiéndose obtener el óxido $\alpha\text{-TeO}_2$ por descomposición del Te_4O_9 , el Te_2O_5 , y diferentes óxidos provenientes de la reacción de oxidación del TeO_2 y el Co_3O_4 como son el CoTeO_4 y el Co_3TeO_6 [30].



Una vez caracterizado el composite, se procedió a medir las propiedades termoeléctricas de las diferentes concentraciones dopadas con telurio.

Se determinaron las propiedades termoeléctricas de ambas muestras hasta $525\text{ }^\circ\text{C}$ en el equipo LSR-3 Linseis para ver la reproducibilidad, y efectivamente, se observaron grandes diferencias (Figuras 4.26 y 4.27).

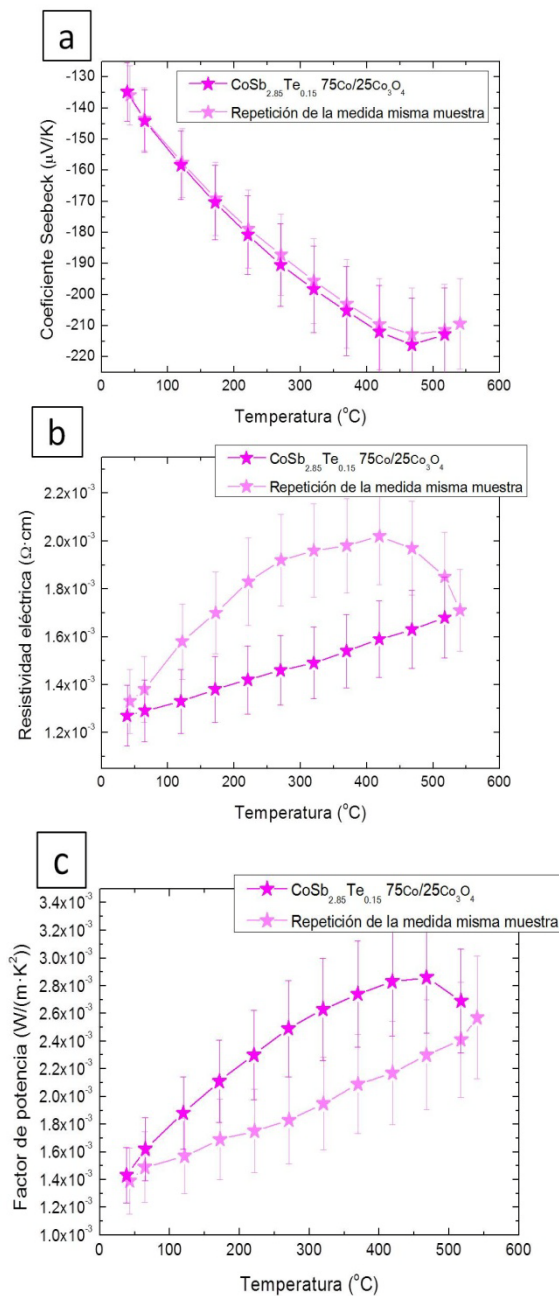


Figura 4.26. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia para la muestra $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}/75\text{Co}/25\text{Co}_3\text{O}_4$ (rosa oscuro), y el segundo ciclo de calentamiento hasta 525 °C para la misma muestra (rosa claro).

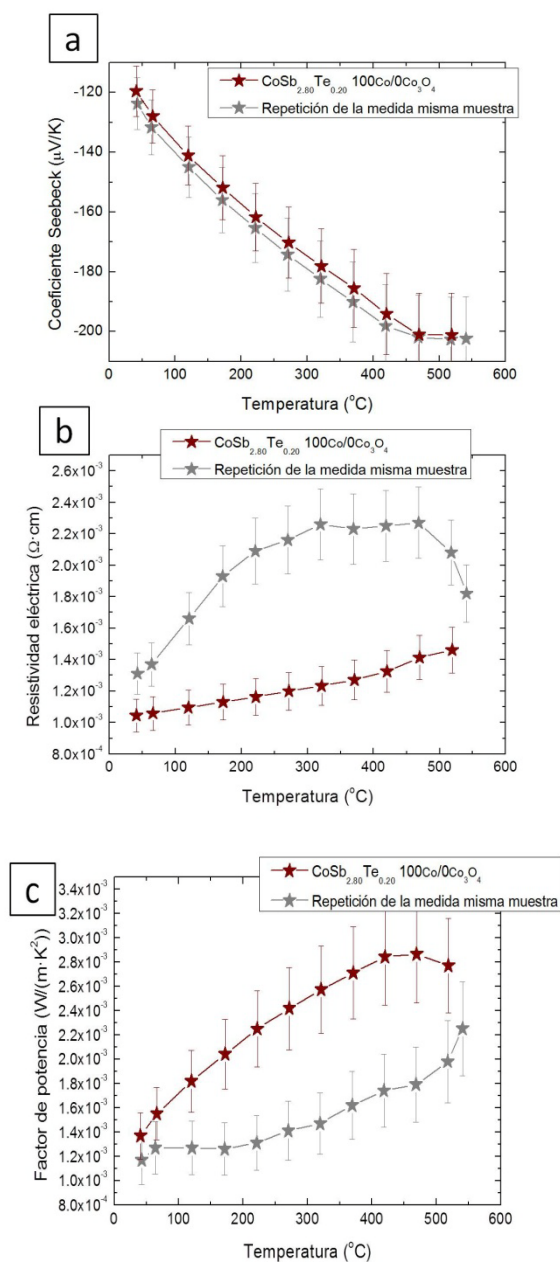


Figura 4.27. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia para la muestra $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}/100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ (marrón), y el segundo ciclo de calentamiento hasta 525 $^{\circ}\text{C}$ para la misma muestra (gris).

Aunque el coeficiente Seebeck permanece invariable después del tratamiento térmico, la resistividad eléctrica aumenta, indicando la

descomposición de las fases, y la aparición de grietas en el composite que explican el deterioro termomecánico de las muestras.

Como conclusión sobre la estabilidad del material, se observó que al aumentar la proporción de fases óxidas en el composite, se estabilizaba la microestructura del material, pudiendo alcanzar mayores temperaturas y aportando una mayor estabilidad termomecánica.

Para evaluar la estabilidad termomecánica se empleó una segunda muestra de la composición $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20} \text{ 63Co/37Co}_3\text{O}_4$, y tras dos ciclos de calentamiento hasta 525°C seguidos, se compararon los resultados con la primera muestra de esta composición (Figura 4.28).

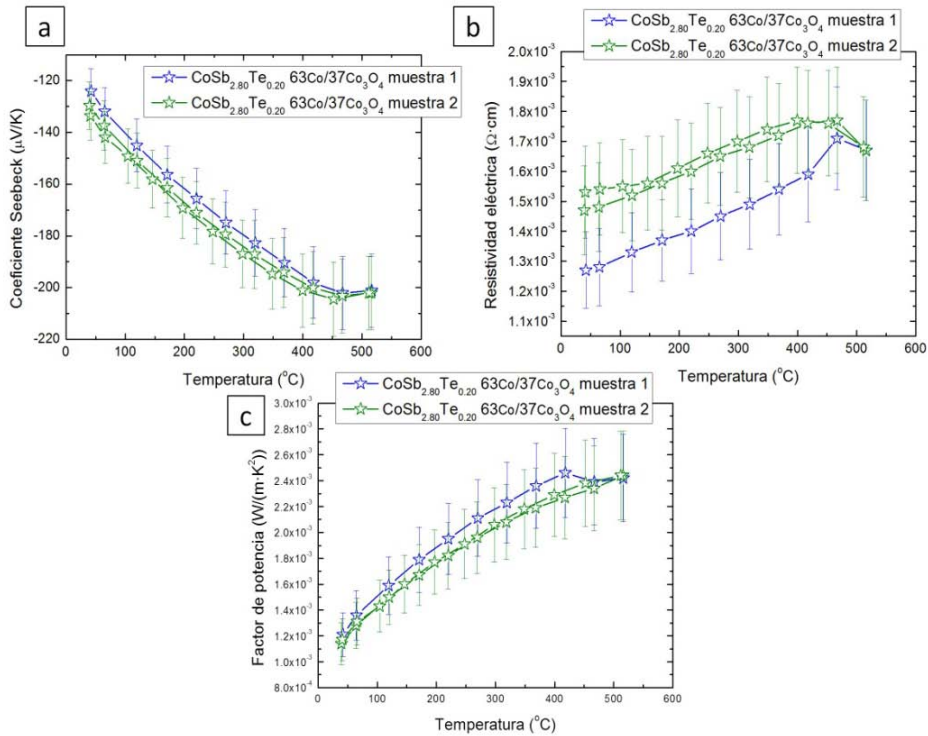


Figura 4.28. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia de dos muestras con la misma composición $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20} \text{ 63Co/37Co}_3\text{O}_4$, realizadas en dos lotes diferentes. A la muestra 2 se le realizaron dos ciclos de calentamiento seguidos hasta 525°C para estudiar su estabilidad térmica.

Aunque los valores de resistividad eléctrica varían ligeramente entre el primer lote y el segundo, los valores están dentro del error experimental y por tanto las muestras son reproducibles. Por otro lado, en la segunda muestra se realizaron dos calentamientos de RT hasta 525 °C, y las diferencias entre los valores del coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica son mínimas. Por tanto, se puede concluir que la muestra es estable, no descompone y que es adecuada para ser usada en un dispositivo termoeléctrico.

4.2.4 Dopado simultáneo en posiciones de cobalto y antimonio.

Existen pocos estudios acerca del efecto del dopado simultáneo en ambas posiciones. Uno de los primeros trabajos fue realizado por Bertini y *col.* [31]., consiguiendo valores de zT de 0.65 a aproximadamente 425 °C. El mejor valor obtenido dopando con níquel en posiciones de cobalto, y con germanio y telurio en posiciones de antimonio fue para el compuesto $\text{Co}_{3.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.1}$ con una zT de 1.1 a 450 °C [32].

Siguiendo estos trabajos, se realizó la molienda con los reactivos de partida 50Co/50Co₃O₄ y un 10 % de exceso de antimonio, durante 14 horas a 300 rpm.

En la Figura 4.29 se muestran los valores de coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y zT para la muestra con la composición óptima $\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Sb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$, y su comparación con las muestras mono-dopadas de la misma composición.

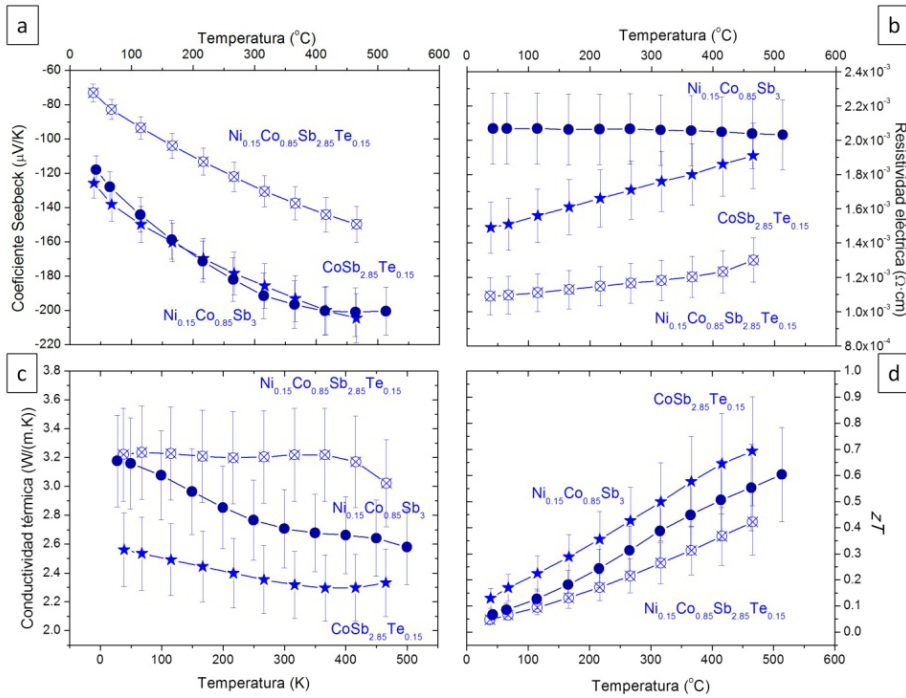


Figura 4.29. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las muestras monodopadas en posiciones de cobalto con níquel, en posiciones de antimonio con telurio y el co-dopaje en ambas posiciones.

Según los resultados presentados en la figura 4.30, el dopado simultáneo en ambas posiciones resultó en una disminución final de la figura de mérito. Esta disminución se explica por el importante aumento en los portadores de carga al realizar este tipo de dopado simultáneo en la estructura, desde $2\cdot 5\cdot 10^{-20}$ hasta $3\cdot 10^{-21}\text{ cm}^{-3}$. Aunque la resistividad disminuye, no es suficiente para contrarrestar la disminución drástica del coeficiente Seebeck. Por tanto, se produce una disminución final en el factor de potencia. Este dopado simultáneo influye también en la conductividad térmica, aumentando con respecto a las muestras dopadas en una única posición de la red cristalina, con lo que el valor final de la figura de mérito resultó en un valor de 0.42 a 466 °C.

Finalmente, se realizaron varios experimentos dopando en posiciones de antimonio con estaño o selenio, para observar si este dopado simultáneo beneficiaba a la figura de mérito final de las muestras. En la

Figura 4.30 se recogen las medidas de coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las composiciones $\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Sb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$, $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}$ y $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$.

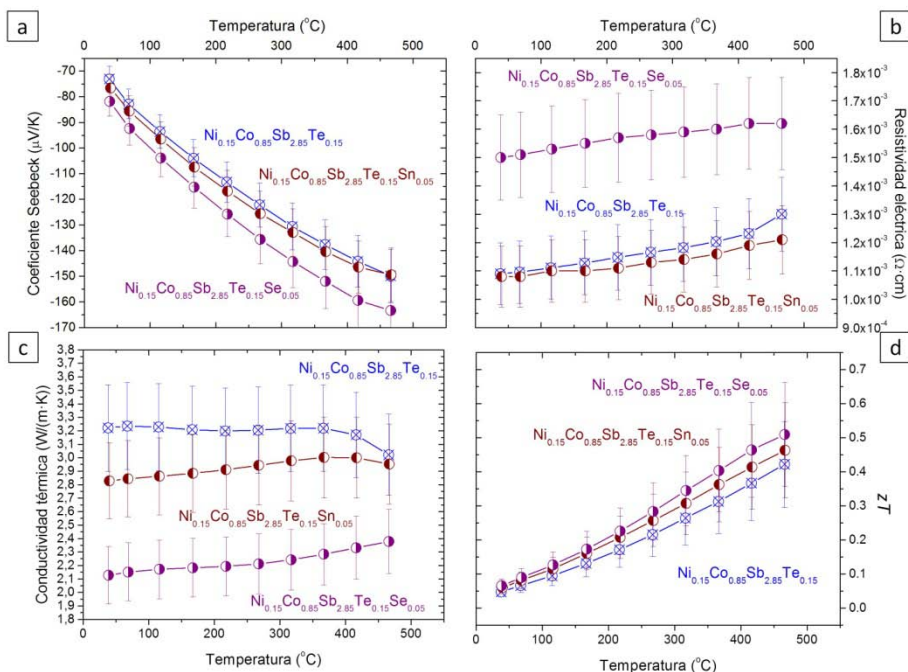


Figura 4.30. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las muestras dopadas en posiciones de cobalto con níquel, y en posiciones de antimonio con telurio y selenio/estaño.

El efecto del selenio o el estaño en las posiciones de antimonio es muy significativo, ya que pequeñas concentraciones de ambos elementos modifican claramente las propiedades termoeléctricas. En especial, para el caso del selenio se observa un cambio más acentuado, aumentando la resistividad eléctrica, pero disminuyendo también la conductividad térmica hasta valores próximos a $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Sin embargo, a altas temperaturas se observa que las propiedades de transporte están más influenciadas por el dopado con níquel o telurio, obteniéndose una conductividad térmica similar para la muestra de concentración $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$ como para la muestra de concentración $\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Sb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$, de $2.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ aproximadamente. Por tanto, la distorsión que origina el selenio en las

posiciones del anillo de antimonio favorece considerablemente en comparación con el dopado de estaño, mejorando finalmente el valor de figura de mérito hasta 0.51 a 466 °C.

Sin embargo, son aún valores preliminares, y un trabajo futuro importante sería estudiar si mediante la disminución de la concentración de níquel, que afecta en la disminución de la movilidad de las cargas, y con una optimización correcta tanto del telurio como los dopantes simultáneos, se consiguen obtener figuras de mérito superiores a uno.

4.3. Pruebas preliminares de un dispositivo real

Uno de los objetivos finales dentro del marco del proyecto europeo NEXTEC era el realizar pruebas reales tanto de estabilidad como de obtención de energía de un dispositivo diseñado específicamente para emplazarlo en el tubo de escape de un automóvil.

Para este propósito, se diseñó un dispositivo por la empresa Cidete Ingenieros S.L. con unas características especiales basado en un diseño de forma circular. Este dispositivo fue posteriormente patentado [33] (Figura 4.31).



Figura 4.31. Anillo del dispositivo termoeléctrico; (b) Dispositivo termoeléctrico formado por un total de 18 parejas de piernas P-N.

Para las diferentes pruebas y prototipos, se sintetizó más de un kilo de material Escuterudita tipo-n, tanto dopado con níquel como con telurio. El material Escuterudita tipo-p fue proporcionado por la universidad KTH

Royal Institute of Technology (Suecia) y la universidad NCSR-Demokritos (Grecia).

Este material fue compactado por la empresa Cidete Ingenieros S.L. mediante una prensa ajustada específicamente para la configuración de anillos del módulo. Las dos anillas de cobre se situaban concéntricamente una dentro de otra, y se rellenaba el hueco con el material. Las medidas finales de la anilla se corresponden con un diámetro interno de 28 mm y diámetro externo de 39 mm. Para el ensamblaje del módulo eran cruciales buenos contactos eléctricos y térmicos. Para ello se utilizaron conexiones de cobre adicionales entre las anillas del dispositivo y pasta de plata de alta temperatura para mejorar las conexiones eléctricas. Además, para evitar cortocircuitos entre la anillas, se diseñaron unos anillos cerámicos aislantes. Las pérdidas térmicas se minimizaron utilizando grasa térmica Omega 99® (Figura 4.32).

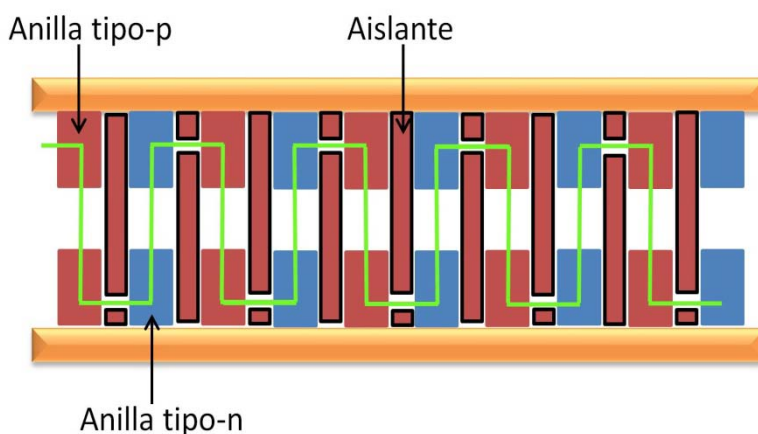


Figura 4.32. Vista transversal de la trayectoria de la corriente en la nueva configuración del anillo.

Finalmente se ajustaron los parámetros de prensado para obtener las mejores eficiencias. Se probaron dos formas de prensado: en frío y en caliente. Para el prensado en frío se obtuvieron los mejores resultados de densidad del material y estabilidad de los anillos con un prensado de 7 toneladas en atmósfera inerte. Para el prensado en caliente se fijaron los parámetros en 7 toneladas, 300 °C y bajo atmósfera inerte. Para ambos

prensados se llevó a cabo un tratamiento térmico posterior a 550 °C en atmósfera inerte para asegurar la estabilidad del material al trabajar a altas temperaturas.

Se realizaron unas pruebas preliminares de una anilla N-P, obteniéndose el mejor rendimiento eléctrico para las condiciones de prensado en frío para el material tipo-n y prensado en caliente para el material tipo-p (Figura 4.33). El módulo final contiene 18 parejas N-P para mejorar la eficiencia del dispositivo. Nuevos estudios deben realizarse para optimizar el prensado de las anillas y por ende las propiedades termoeléctricas del dispositivo.

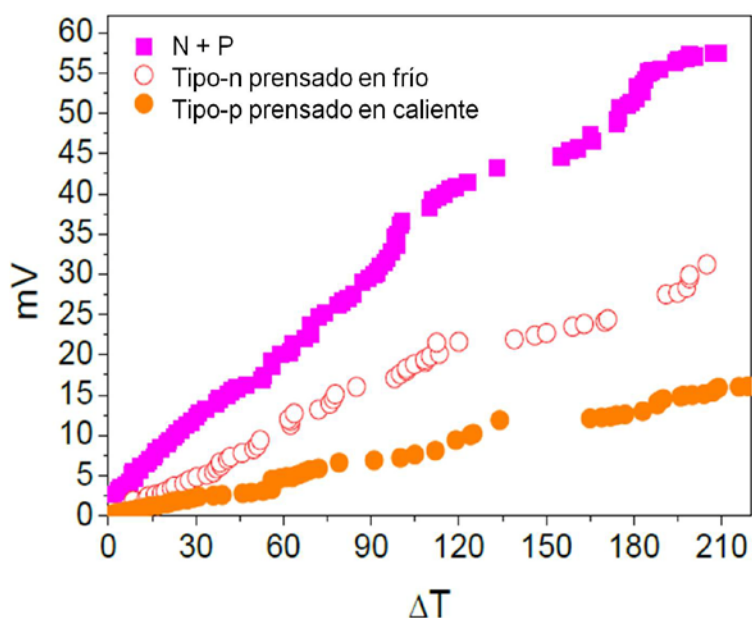


Figura 4.33. Potencial eléctrico generado en un anillo con un par tipo-n y tipo-p.

4.4. Conclusiones

Como conclusiones a este capítulo, se corroboró la efectividad del dopado, tanto en posiciones de cobalto como en posiciones de antimonio, para reducir la resistividad eléctrica del composite nanoestructurado, y por tanto, obtener altas figuras de mérito.

En el caso del dopado en posiciones de cobalto con níquel, se llegaron a alcanzar valores de 0.61 a 514 °C para la muestra de composición $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$, uno de los valores más altos reportados en la literatura. Esta mejora se consiguió gracias a la dispersión de fonones mediante las fronteras de grano y el desacople de las propiedades eléctricas y térmicas característico de los composites nanoestructuados estudiados.

Para las muestras dopadas con telurio en posiciones de antimonio se llegaron a conseguir valores de 1.3 a 517 °C para la muestra $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ $75\text{Co}/25\text{Co}_3\text{O}_4$, optimizada mediante la modulación de las fases óxidas en el composite. Sin embargo, este tipo de muestras, las cuales presentan una alta efectividad en el desacople térmico y eléctrico, y que presentan valores muy bajos de conductividad térmica (menores de $2.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) comparando con la bibliografía ($2\text{-}4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), parecen presentar una inestabilidad mecánica descomponiéndose en diferentes óxidos y no manteniendo sus propiedades termoeléctricas. Por tanto, deben ser usadas en módulos que trabajen a temperaturas inferiores a 450°C donde el material tiene una zT de 0.8 aproximadamente.

Se realizaron otras aproximaciones para el estudio del efecto del dopado, como la introducción de selenio o estaño en posiciones de antimonio, llegando a conseguir valores de zT 0.63 a 467 °C, o el dopado simultáneo de níquel en posiciones de cobalto, y telurio y/o selenio o estaño en posiciones de antimonio, obteniéndose valores de 0.51 a 466 °C para la muestra de composición $\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Sb}_{2.80}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$.

En la Figura 4.34 se muestra el resumen de los diferentes estudios de dopado de la Escuterudita de la Figura 4.1, con los mejores valores de zT obtenidos para cada tipo de optimización que se realizó.

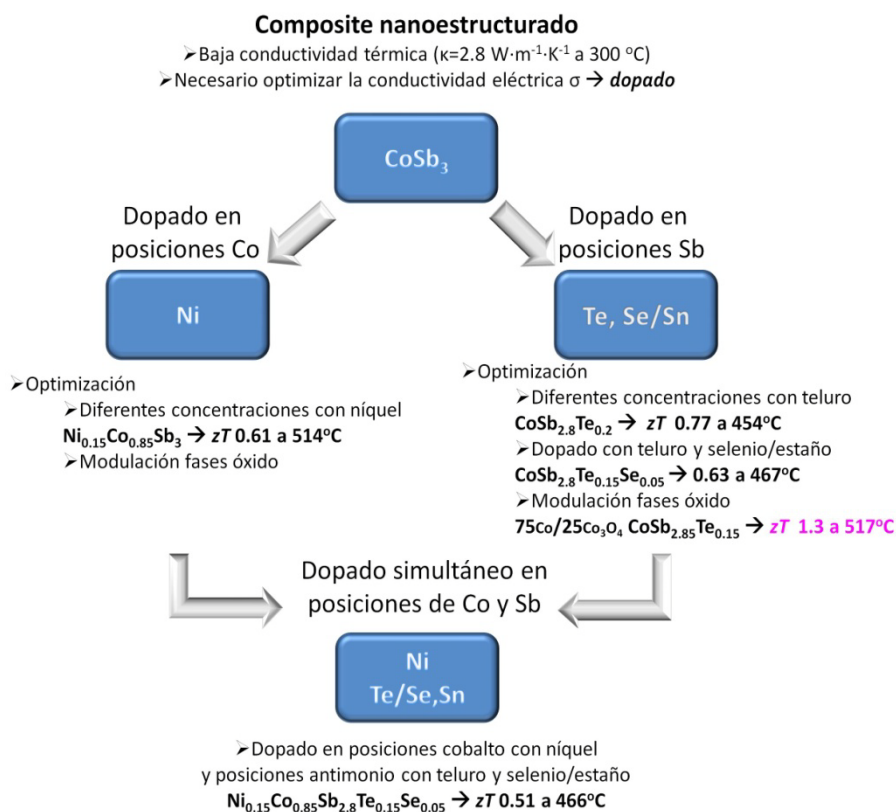


Figura 4.34. Resumen esquemático del estudio del dopaje en las diferentes posiciones de la estructura Escuterudita del composite nanoestructurado junto con los mejores valores de figura de mérito obtenidos.

Finalmente, se muestra en la gráfica 4.35 la figura de mérito para las diferentes muestras de CoSb_3 dopadas y sinterizadas a 600°C así como valores correspondientes a las referencias citadas durante este capítulo. Se ha comprobado la efectividad en la reducción de la conductividad térmica el uso de intercaras las cuales afectan a la conductividad térmica de la red tanto dispersando los fonones como atrapándolos en estas fronteras, y un futuro trabajo para la mejora de las propiedades tanto mecánicas como termoelectricas de estos composites sería una reducción efectiva de la resistividad eléctrica con una estabilidad del material mayor de 425°C .

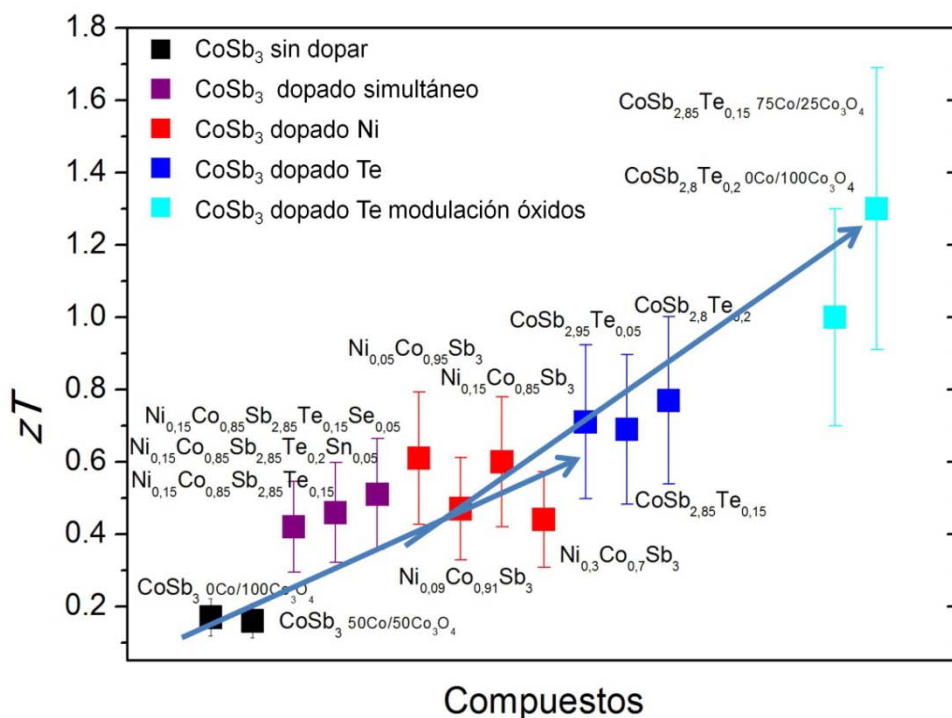


Figura 4.35. Resumen de las mejores figuras de mérito para las muestras con diferentes estrategias de dopado realizadas durante este trabajo doctoral.

Referencias

1. Tashiro, H., y col., *Effects of doping Pd/Pt in CoSb₃ crystals on electrical and thermoelectric properties*, in *International Conference on Thermoelectrics*. 1997. p. 326-329.
2. He, Q., y col., *The great improvement effect of pores on ZT in Co_{1-x}Ni_xSb₃ system*. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(4): p. 042108.
3. Feldman, J. and D. Singh, *Lattice dynamics of skutterudites: First-principles and model calculations for CoSb₃*. *Physical Review B*, 1996. **53**(10): p. 6273-6282.
4. Dimitrov, I., y col., *Einstein modes in the phonon density of states of the single-filled skutterudite Yb_{0,2}Co₄Sb₁₂*. *Physical Review B*, 2010. **82**(17): p. 174301.
5. Katsuyama, S., y col., *Effect of NiSb on the thermoelectric properties of skutterudite CoSb₃*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **93**(5): p. 2758-2764.

6. Dean, J.A., *Lange's handbook of chemistry*. 1985. Medium: X; Size: Pages: 1792.
7. Mestl, G., y col., *Sb₂O₃/Sb₂O₄ in reducing/oxidizing environments: an in situ Raman spectroscopy study*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(44): p. 11276-11282.
8. Cody, C.A., L. DiCarlo, and R.K. Darlington, *Vibrational and thermal study of antimony oxides*. Inorganic Chemistry, 1979. **18**(6): p. 1572-1576.
9. Bahfenne, S., L. Rintoul, and R.L. Frost, *Single-crystal Raman spectroscopy of natural schafarzikite FeSb₂O₄ from Pernek, Slovak Republic*. American Mineralogist, 2011. **96**(5-6): p. 888-894.
10. Nolas, G.S., C.A. Kendziora, and H. Takizawa, *Polarized Raman-scattering study of Ge and Sn-filled CoSb₃*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(12): p. 7440-7444.
11. de Souza, S.M., y col., *Structural, thermal and optical studies of nanocomposite powder NiSb+ Sb produced by mechanical alloying*. International Journal of Materials Research, 2015. **106**(5): p. 503-508.
12. Kim, I.-H. and S.-C. Ur, *Electronic transport properties of Ni-doped CoSb₃ prepared by encapsulated induction melting*. Metals and Materials International, 2007. **13**(1): p. 53-58.
13. Bertini, L., y col., *Nanostructured Co_{1-x}Ni_xSb₃ skutterudites: Synthesis, thermoelectric properties, and theoretical modeling*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(1): p. 438-447.
14. Kitagawa, H., y col., *Temperature dependence of thermoelectric properties of Ni-doped CoSb₃*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(10): p. 1635-1639.
15. Zhang, X., y col., *In situ synthesis and thermoelectric properties of (Fe/Ni)_xCo_{4-x}Sb₁₂ compounds by SPS*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **457**(1-2): p. 368-371.
16. He, Q., y col., *Nanostructured Thermoelectric Skutterudite Co_{1-x}Ni_xSb₃ Alloys*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2008. **8**(8): p. 4003-4006.
17. Ur, S.-C.K., I.-H., *Electronic Transport Properties of Ni-doped CoSb₃ Prepared by Hot Pressing*. J. Korean Phys. Soc., 2009. **55**: p. 942-946.
18. Su, X., y col., *Structure and Transport Properties of Double-Doped CoSb_{2.75}Ge_{0.25-x}Te_x (x = 0.125–0.20) with in Situ Nanostructure*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(11): p. 2948-2955.
19. Liu, W.-S., y col., *Improvement of Thermoelectric Performance of CoSb_{3-x}Te_x Skutterudite Compounds by Additional Substitution of IVB-Group Elements for Sb*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(24): p. 7526-7531.

20. Liang, T., y col., *Ultra-fast synthesis and thermoelectric properties of Te doped skutterudites*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(42): p. 17914-17918.
21. Dong, J., y col., *Structure and thermoelectric properties of Se- and Se/Te-doped CoSb₃ skutterudites synthesized by high-pressure technique*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **647**: p. 295-302.
22. Su, X., A. Wu, and P.M. Vilarinho, *Al₂TeO₆: Mechanism of phase formation and dielectric properties*. Scripta Materialia, 2012. **67**(12): p. 927-930.
23. Cornette, J., *Cristallochimie et étude vibrationnelle de composés à base de TeVIO₃*. 2010, Limoges.
24. Shi, X., y col., *Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(20): p. 7837-7846.
25. Rull-Bravo, M., y col., *Skutterudites as thermoelectric materials: revisited*. RSC Advances, 2015. **5**(52): p. 41653-41667.
26. Duan, B., y col., *Synthesis and high temperature transport properties of Te-doped skutterudite compounds*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012. **23**(10): p. 1817-1822.
27. Deng, L., y col., *Enhanced thermoelectric properties in Co₄Sb_{12-x}Te_x alloys prepared by HPHT*. Materials Letters, 2009. **63**(24-25): p. 2139-2141.
28. Li, X.Y., y col., *Thermoelectric properties of Te-doped CoSb₃ by spark plasma sintering*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(8): p. 083702.
29. Liu, W.-S., y col., *Enhanced thermoelectric properties in CoSb_{3-x}Te_x alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(10): p. 103717.
30. Singh, H., y col., *Two step solid state synthesis and Synchrotron X-ray characterizations of ceramic Co₃TeO₆: an improper multiferroic*. arXiv preprint arXiv:1507.05190, 2015.
31. Stiewe, C., y col., *Nanostructured Co_{1-x}Ni_x(Sb_{1-y}Te_y)₃ skutterudites: Theoretical modeling, synthesis and thermoelectric properties*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(4): p. -.
32. Xu, C., y col., *Thermoelectric Properties of Skutterudites Co_{4-x}Ni_xSb_{11.9-y}Te_ySe_{0.1}*. Journal of Electronic Materials, 2014. **43**(6): p. 2224-2228.
33. Noriega, M.G.F., y col., *Electrical generator for exploiting heat reservoirs using a ring-based thermoelectric system*. 2014, Google Patents.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Las conclusiones generales que se pueden extraer de esta tesis se pueden dividir en tres partes fundamentales: a) la obtención del composite nanoestructurado, b) el desacoplamiento entre las propiedades térmicas y eléctricas y c) la optimización de las propiedades termoeléctricas finales.

Con respecto a la síntesis de los nuevos composites nanoestructurados:

- ❖ Se ha desarrollado un novedoso método de síntesis basado en la molienda de alta energía en atmósfera de aire, optimizándose los parámetros de molienda para obtener en un solo paso nanopartículas de la fase Escuterudita junto con diferentes óxidos que posibilitan una reducción de la conductividad térmica total del composite final.
- ❖ Se ha propuesto un modelo termodinámico para explicar la formación de la fase Escuterudita a partir de mezclas de precursores óxidos y metales mediante el proceso de síntesis en molienda de alta energía en atmósfera de aire. Mediante este modelo se ha establecido que los óxidos con una energía libre de Gibbs por mol de oxígeno menor que el óxido CoSb_2O_4 pueden introducirse en la red de la fase Escuterudita. Este modelo se ha extendido para la introducción de dopantes en la estructura Escuterudita.
- ❖ Se han sinterizado los composites preservando la naturaleza nanoestructurada de las fases. El método de sinterización asistida por plasma pulsado permite mantener una distribución homogénea de nano-inclusiones de tipo óxido en la matriz nanoestructurada de la fase Escuterudita para obtener las mejores propiedades termoeléctricas en el composite final.
- ❖ Se ha demostrado la reproducibilidad del método de obtención de los nuevos composites termoeléctricos nanoestructurados, siendo un proceso sencillo y potencialmente transferible al sector industrial.

Con respecto a la modulación de las propiedades termoeléctricas mediante los nuevos composites nanoestructurados:

- ❖ Se ha determinado el efecto en los mecanismos de conducción de las nanoestructuras del composite termoeléctrico que están moduladas tanto por la composición como por la distribución de las nanoregiones que dan lugar a la formación de intercaras activas entre la fase semiconductor (fase Escuterudita) y la fase aislante (nanoregiones de óxidos).
- ❖ Se ha establecido el rol que juegan las intercaras activas en la modulación de las propiedades termoeléctricas que permite un desacoplamiento efectivo entre la conductividad eléctrica y térmica en estos materiales.
- ❖ . En la intercara se producen tensiones estructurales y campos de polarización locales que dan lugar a modos de vibración localizados espacialmente donde quedan atrapados los portadores electrónicos tipo- p . La conductividad eléctrica del composite entonces está dominada por electrones no-recombinados y que están libres, siendo la conducción tipo- n . A medida que aumenta la temperatura, los portadores tipo- p atrapados en la intercara se activan dando por tanto una transición de n a p que depende por tanto de la temperatura. Se ha observado también que al optimizar el área de intercaras Escuterudita/óxido, la temperatura de transición de n a p se produce a temperaturas mayores.
- ❖ Los modos vibracionales localizados espacialmente en la región de carga espacial contribuyen a la disminución de la conductividad térmica. La región de carga espacial podría ser la fuente de anarmonicidad para los fonones y ser la causa del acoplamiento electrón-fonón. La mayor parte de los fonones sufren procesos de dispersión y atrapamiento en la intercara, que junto a los procesos de decaimiento posterior de la propagación de los fonones en las nanoregiones de óxidos, disminuyen notablemente la conductividad térmica del composite nanoestructurado.

Finalmente, con respecto a la optimización de las propiedades termoeléctricas de estos nuevos composites nanoestructurados, se realizaron diferentes dopados del material:

- ❖ Se comprobó la efectividad del proceso de dopado mediante molienda de alta energía tanto en posiciones de cobalto como en posiciones de antimonio.
- ❖ Realizando diferentes experimentos con concentraciones de níquel entre 0 y 0.3 para la fórmula $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$, se obtuvo zT para la composición $x=0.15$ valores de $zT= 0.61$ a 514°C . Este valor está entre los más elevados de la literatura para Escuteruditas dopadas con níquel, teniendo como grandes ventajas la estabilidad del material y el precio accesible por el empleo de dicho dopante.
- ❖ Se obtuvieron resultados de las propiedades termoeléctricas bastante prometedores para las Escuteruditas dopadas en posiciones de antimonio con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$. En especial se obtuvo un valor de $zT= 0.70$ a 465°C para la composición con telurio $x=0.15$. Modulando la composición de óxidos en la microestructura y por ende el número de intercaras, se llegaron a obtener valores de $zT=1.3$ a 517°C mediante el desacople efectivo entre la conductividad térmica y la eléctrica. Sin embargo, estas muestras no presentaron suficiente estabilidad mecánica a altas temperaturas. El refuerzo mecánico con la temperatura abre un campo de estudio futuro para este tipo de materiales.

LISTA DE PUBLICACIONES

Durante esta tesis doctoral, el estudiante ha participado en 6 publicaciones (3 en preparación). El número de citaciones de cada artículo ha sido recogido de Scopus a 1 de Enero de 2016:

Publicaciones como primer autor

1. **“Skutterudites as thermoelectric materials: revisited”** Autores: **M. Rull-Bravo**, A. Moure, J.F. Fernández, Marisol Martin-Gonzalez, *RSC Advances* 2015, **6**, 41653-41667; *doi*: 10.1039/C5RA03942H. Citas: 5
2. **“Percolated Skutterudite-oxides nanocomposites: a different approach to decouple electrical and thermal conductivity by functional interfaces”** Autores: **M. Rull**, A. Moure, B. Abad, A. Del Campo, M. Muñoz, A. Jacquot, J. F. Fernandez, M. Martin-Gonzalez (Submitido).
3. **“A new method to obtain in-situ CoSb₃ nanocomposite by mechanosynthesis”** Autores: **M. Rull-Bravo**, A. Moure, A. Del Campo, B. Abad, J. F. Fernandez, M. Martin-Gonzalez (En preparación).
4. **“Raman study of doped-Skutterudite nanocomposites”** Autores: **M. Rull-Bravo**, A. del Campo, A. Moure, J.F. Fernandez, M. Martin-Gonzalez (En preparación).

5. **“Enhancement of thermoelectric properties for Ni and Te-doped Skutterudites”** M. Rull-Bravo, A. Moure, B. Abad, A. del Campo, J.F. Fernández, M. Martin-González **(En preparación)**.

Otras publicaciones como co-autor relacionadas con esta tesis

6. **“Microwave Synthesis and Characterization of The Series $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_3$ High Temperature Thermoelectric Materials”** Autores: A. A. Ioannidou, **M. Rull**, M. Martin-Gonzalez, A. Moure, A. Jacquot, D. Niarchos, *Journal of Electronic Materials* 2014, **43**(7), p.2637-2643; doi: 10.1007/s11664-014-3197-z. Citas: 1
7. **“Anisotropy and inhomogeneity measurement of the transport properties of spark plasma sintered thermoelectric materials”** Autores: A Jacquot, **M Rull**, A Moure, JF Fernandez-Lozano, M Martin-Gonzalez, M Saleemi, MS Toprak, M Muhammed, M Jaegle; *MRS Proceedings* 2013, **1490**, p.89-95. doi: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.1670>. Citas: 1

Otras publicaciones como co-autor no relacionadas con esta tesis

8. **“Thermoelectric properties of electrodeposited tellurium films and the sodium lignosulfonate effect”** Autores: Begoña Abad , **Marta Rull-Bravo**, Stephen Hodson, Xianfan Xu, and Marisol Martín-González, *Electrochimica Acta* 2015, **169**, p.37-45. Citas: 3
9. **“Improvements on electrodeposited $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films by different additives”** Authors: Olga Caballero-Calero, Melissa Mohner, Marina Casas, Begoña Abad, **Marta Rull**, Diana A. Borca-Tasciuc, Marisol Martín-González, *Materials Today Proceedings*, 2015, **2**, p.620–628. Citas: 0

PATENTES:

INVENTORES/AS: Martínez Crespiera, Sandra, Amantia, David, Pelegrin Rellán, Cesar, M.S. Martín-González, **Rull Bravo, Marta**, Abad Mayor, Begoña, Fernández Lozano, José Francisco, Gutiérrez Tauste, David, Della Pirreiera, Monica, Faccini, Mirko y Aubouy, Laurent.

TÍTULO: SKUTTERUDITE PREPARATION PROCEDURE TO OBTAIN COSB_3 .
(PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE SKUTTERUDITAS NANOESTRUCTURADAS DEL TIPO COSB_3)

Nº DE SOLICITUD: PCT/ES2015/070686

Nº de REGISTRO: P201431385

PAÍS DE PRIORIDAD: Internacional

FECHA DE PRIORIDAD: 22 Septiembre 2014

ENTIDAD TITULAR: Centro Tecnológico LEITAT y Consejo Superior de Investigaciones Científicas

APÉNDICE

Índice de figuras

Figura 1.1. Características de los dispositivos generadores de electricidad basados en la termoelectricidad: a) Plan de la Unión Europea llamado "Re-thinking 2050" para obtener el 100 % de la energía de fuentes renovables en el 2050 (Fuente EREC [8]); b) Diagrama de las pérdidas de energía en la combustión de la gasolina en el motor de un vehículo; c) Diagrama de la energía útil consumida y la energía perdida por calor en el 2007 en Estados Unidos. (Fuente: Energy Information Administration Annual Energy Review 2007); d) Prototipo de un dispositivo termoelectrico para aumentar la eficiencia energética en automóviles y reducir la emisión de CO₂ en automóviles (Fuente: BMW) [5, 9]..... 3

Figura 1.2. Histograma del número de publicaciones sobre materiales termoelectricos dependiendo del año. Fuente: ISI Web of Knowledge, con las palabras clave "thermoelectric materials" [9]. 4

Figura 1.3. a) Módulo termoelectrico de refrigeración y b) módulo generador de electricidad..... 7

Figura 1.4. Resumen de algunas de las mejores zT de materiales termoelectricos en volumen en función del año de publicación. Los colores dependen de las temperaturas de aplicación: los diamantes azules son compuestos con aplicaciones a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, los triángulos de color naranja son compuestos que operan a temperaturas intermedias (225-625 °C) y los cuadrados rojos son materiales de altas temperaturas (625-1000 °C). Las estrellas amarillas muestran los resultados más relevantes de las Escuteruditas. 9

Figura 1.5. Propiedades termoeléctricas en función de la concentración de cargas [15]. 10

Figura 1.6. Diferentes estrategias para reducir la conductividad térmica de la red mediante dispersión de fonones, y algunos ejemplos de familias de materiales donde estos efectos se ven mejor representados [26].... 14

Figura 1.7. (a) Resumen de las mejores zT hasta la fecha, de diferentes materiales termoeléctricos en volumen, dependiendo de su temperatura de aplicación, para materiales termoeléctricos tipo-p CsBi_4Te_6 [27], polímero PEDOT:PSS [28], $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [29], Na-Pb-Sb-Te (SALT) [30], PbTe-SrTe-Na [31], $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15} + 2\% \text{Dy}$ [32], $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ [33], BiCuSeO [34], $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ [35], $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ (fases Zintl) [36], $\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (Half-Heusler) [37] y aleaciones de SiGe dopados con B [38]..... 16

Figura 1.7. (b) Resumen de las mejores zT hasta la fecha, de diferentes materiales termoeléctricos en volumen, dependiendo de su temperatura de aplicación, para materiales termoeléctricos tipo-n $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x + 1\% \text{Cu}$ [39], $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (LAST) [40], $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ [41], $\beta\text{-In}_4\text{Se}_{3-\delta}$ [42], $\text{PbTe-Ag}_2\text{Te-La}$ [43], $\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.05}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (Escuteruditas) [44], $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ (Clatratos) [45], aleaciones SiGe dopadas con P [46] y $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ [47].. 17

Figura 1.8. Ejemplos de compuestos con buenas propiedades termoeléctricas a baja temperatura (a) Estructura anisotrópica del Bi_2Te_3 [39]; (b) Monómeros de tiofeno y de sulfonato de poliestireno de sodio, de los cuales se forma el polímero eléctricamente conductor PEDOT:PSS [28]. 19

Figura 1.9. Ejemplos de materiales termoeléctricos con aplicaciones a altas temperaturas con estructuras cristalinas complejas: (a) fase Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [57]; (b) compuesto PLEC $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ [35] y (c) ejemplo de óxido termoeléctrico NaCo_2O_4 [60]..... 22

Figura 1.10. Ejemplos de materiales termoeléctricos con aplicaciones a temperaturas intermedias (225-625 °C) (a) soluciones sólidas basadas en telururo de plomo [61]; (b) y (c) estructuras cristalinas complejas del tipo resonadores (clatratos) [72] y fases superiónicas [66] (familia de los seleniuros), respectivamente..... 26

Figura 1.11. Celda unidad de las Escuteruditas (a) descrita por Oftedal en 1928 [73]; (b) definida por Kjekshus [74], donde se representa el entorno octaédrico distorsionado del átomo metálico. Para ambas imágenes, el metal de transición está representado por esferas de color rojo, los átomos pnictogen por esferas de color amarillo y los huecos de la estructura, que pueden ser llenados por átomos de gran peso atómico, por esferas de color azul claro.	29
Figura 1.12. Mejores valores de zT con los diferentes átomos huésped utilizados para Escuteruditas tipo-n.....	35
Figura 1.13. Resumen de los mejores zT de Escuteruditas dopadas y/o rellenas y sus nanocomposites (a) tipo-n y (b) tipo-p, dependiendo del año de publicación. Sólo se nombran los compuestos con valores más altos de zT en aras de la claridad.	44
Figura 1.14. Evolución de la figura de mérito para las Escuteruditas dopadas tipo-n y tipo-p con respecto al año.	45
Figura.2.1. Diagrama del proceso desde que el polvo es fabricado hasta su caracterización por varios laboratorios (medidas interlaboratorios –round robin test–).....	66
Figura. 2.2. (a) Esquema del movimiento de bolas dentro de la vasija de molienda [1]; (b) Molino Fritsch Pulverisette 6, en el cual se observa el disco principal y las cuatro vasijas de molienda.....	68
Figura 2.3. Esquema de los factores principales que afectan al proceso de molienda.	69
Figura.2.4. (a) y (b) Configuración de un sistema SPS y modo de coalescencia de las partículas. Imágenes modificadas de la referencia [25]; c) Equipo de SPS del Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.	74
Figura 2.5. Curva dilatométrica de una muestra de CoSb_3 sinterizada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ min}/50\text{ MPa}$ y $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	75

Figura 2.6. (a) Cortadora IsoMet® 5000 y (b) muestras antes y después de ser preparadas para la medida: a la izquierda el corte de un disco de 200 mm de \varnothing por 2 mm de alto, a la derecha las piezas de $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ y $4 \times 14 \times 2 \text{ mm}^3$ 76

Figura.2.7. Esquema mostrando la interacción entre los rayos X y los planos cristalinos de un material con una distancia interplanar d 78

Figura 2.8. Configuración del espectrómetro de Bragg-Brentano (θ - 2θ) [31]. 79

Figura 2.9. Diferentes mecanismos de procesos de dispersión de la luz, y los tres intercambios fotón-molécula que se pueden dar en la dispersión Raman..... 81

Figura 2.10. (a) Imagen óptica tomada con el microscopio electrónico TM-1000 a 15 kV; (b) La misma imagen tratada con el software comercial ImageJ®, donde se observan con mayor diferencia las zonas con diferente brillo en blancos y negros..... 83

Figura 2.11. Elementos del microscopio electrónico de transmisión [38]. 85

Figura 2.12. (a) Imagen esquemática del modo C-AFM para medidas de la corriente en muestras; (b) Imagen topográfica y mapa de corriente de una muestra de CoSb_3 88

Figura 2.13. (a) Equipo comercial LSR-3 Linseis; (b) Diagrama esquemático del funcionamiento del equipo para medir coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica (Imagen modificada de la página oficial de Linseis). 91

Figura 2.14. Esquema de la medida de la resistividad eléctrica por cuatro puntas..... 92

Figura 2.15. Esquema de la microsonda Seebeck. Figura adaptada de la referencia [44]. 93

Figura 2.16. Principio de la técnica de laser flash (Imagen modificada de la página oficial de Netzsch) [45]. 94

Figura 2.17. Configuración Van der Pauw para medir la caída de voltaje entre los contactos opuestos.....	95
Figura 3.1. Sección isoterma del diagrama de fases para el sistema Co-Sb-O a 600 °C[21].....	104
Figura 3.2. Representación esquemática de los diferentes experimentos realizados para comprobar la hipótesis de partida basada en la teoría termodinámica.....	106
Figura 3.3. (a) Grado de conversión frente al tiempo de molienda para el antimonio y la fase CoSb ₃ , calculado normalizando las intensidades de los máximos de difracción; (b) Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de molienda en vasija y bolas de carburo de wolframio (CW).108	
Figura 3.4. (a) Patrones de difracción de rayos X de las moliendas a 14 horas con reactivos iniciales 50 % en peso de cobalto metálico y 50 % en peso de Co ₃ O ₄ y Sb junto con los óxidos 0.3 % en peso de NiO, 0.05 % en peso de CeO ₂ y 0.15 % en peso de La ₂ O ₃ , respectivamente; (b) Patrones de difracción de rayos X de las moliendas a 14 horas con reactivos iniciales 100 % Co ₃ O ₄ y Sb metálico junto con los óxidos 0.09 % Yb ₂ O ₃ (+0.08 % BaCO ₃) y 0.05 % Al ₂ O ₃ , respectivamente.	111
Figura 3.5. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras compactadas a 600 °C 50Co/50Co ₃ O ₄ y 0Co/100Co ₃ O ₄ como referencias y las muestras introduciendo diferentes óxidos 0.3 % NiO, 0.05 % de CeO ₂ , 0.15 % La ₂ O ₃ , 0.09 % Yb ₂ O ₃ (+0.08 % BaCO ₃) y 0.05 % Al ₂ O ₃ .113	
Figura 3.6. Comparación de los difractogramas de rayos X de las moliendas utilizando diferentes proporciones de Co ₃ O ₄ de partida, a 14 horas, 300 rpm y material de molienda carburo de wolframio (CW).	115
Figura 3.7. Representación del % de fases secundarias presente en el polvo, obtenido de la relación de intensidades entre los máximos de difracción de las fases secundarias a 28.4° y 31.3° del CoSb ₃ frente al % de óxido de cobalto introducido en la mezcla de reacción.	116

Figura 3.8. Micrografías SEM a diferentes magnificaciones, donde se observan los aglomerados de los polvos sintetizados mediante molienda de alta energía..... 117

Figura 3.9. (a) y (b) Micrografías TEM del polvo del material Escuterudita $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ respectivamente; (c) y (d) Micrografías TEM de las partículas nanoestructuradas del CoSb_3 ; (e) y (f) Micrografías TEM donde se observan los diferentes puntos en los cuales se ha medido EDS en las partículas..... 118

Figura 3.10. Imágenes Raman de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ del polvo de síntesis compactado de las muestras $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ junto con los principales espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación 121

Figura 3.11. Los 8 modos activos Raman para las Escuteruditas $2A_g + 2E_g + 4F_g$. Las esferas naranjas representan los átomos de antimonio dentro del anillo rectangular y las flechas las diferentes direcciones de las vibraciones atómicas. 123

Figura 3.12. Espectros Raman polarizado de la muestra $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ entre el rango de desplazamientos Raman entre 70 y 200 cm^{-1} 124

Figura 3.13. Espectros Raman de la fase CoSb_3 para las muestras $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ and $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ entre el rango de 50 y 210 cm^{-1} , junto con la asignación de los modos de vibración..... 125

Figura 3.14. Análisis termogravimétrico del polvo nanoestructurado con composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ 128

Figura 3.15. Difractogramas de rayos X del polvo después del tratamiento térmico a 600°C en atmósfera oxidante..... 129

Figura 3.16. Difractogramas de rayos X de las moliendas a 16 horas, 15 horas y 13 horas y media de los compuestos $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$, $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$ y $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Sn}_{0.05}$, respectivamente. 130

Figura 3.17. Evolución de la molienda a las 14 (línea negra) y a las 28 horas (línea roja) introduciendo en la mezcla de reacción la aleación SmCo_5 , junto

con 50 %Co ₃ O ₄ y antimonio, y la comparación con la muestra similar con reactivos iniciales 50Co/50Co ₃ O ₄ (línea azul).....	132
Figura 3.18. Imagen Raman de 16 x 8 μm ² de la muestra Sm _x CoSb ₃ compactada a 600 °C junto con los respectivos espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación.....	134
Figura 3.19. Coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito de las muestras sinterizadas a 500 y 600 °C de composición 50Co/50Co ₃ O ₄ con SmCo ₅	135
Figura 3.20. Representación esquemática de los diferentes experimentos realizados para comprobar la teoría termodinámica	137
Figura 3.21. (a) Comparación de los difractogramas de rayos X tomados a las 4 horas de molienda tanto para la molienda en material de CW como para la molienda en acero; (b) Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de molienda con material de molienda de acero.	139
Figura 3.22. (a) y (b) Micrografías SEM del polvo escuterudita después de 14 horas de molienda en material de carburo de wolframio (CW) a 100 y 2.5 μm de magnitud; (c) y (d) Micrografías SEM del polvo indicando en azul los puntos donde se han realizado las medidas de EDS.	140
Figura 3.23. (a), (b) y (c) Micrografías SEM del polvo Escuterudita después de 40 horas de molienda en material de acero a 100, 2.5 y 1 μm de magnitud; (d) Micrografía SEM del polvo indicando en azul los puntos donde se han realizado las medidas de EDS.....	141
Figura 3.24. Comparación de los difractogramas de los rayos X entre las muestras sinterizadas a 450 y 500 °C de las moliendas realizadas en vasijas de carburo de wolframio (CW) y las realizadas en acero.....	142
Figura 3.25. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras sinterizadas por SPS a 450 y 500 °C del polvo nanoestructurado obtenido en vasijas de carburo de wolframio (CW) y de acero.....	144
Figura 3.26. Fotografía de las vasijas de CW para determinar el grado de contaminación de una vasija rota.	145

Figura 3.27. Micrografías SEM del polvo después de la molienda, donde se observa con un cuadrado naranja el área analizada para la medida EDS, y el espectro EDS para las muestras (a) sin CW y (b) con CW. 145

Figura 3.28. Comparación de los difractogramas de rayos X para los polvos después de la molienda con CW (rojo) y sin CW (negro). 146

Figura 3.29. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia termoeléctrico ($S^2 \cdot \sigma$) en función de la temperatura para las muestras obtenidas por SPS a 600 °C y 15 minutos sin CW (círculo azul completo) y con CW (círculo azul rallado). 147

Figura 3.30. Evolución de formación del CoSb_3 mediante DRX con respecto al tiempo y el polvo final nanoestructurado de CoSb_3 sin dopar de las tres moliendas realizadas en la Universidad Autónoma de Madrid en un Spex 8000 y atmósfera de argón. 149

Figura 3.31. (a) Difractogramas de rayos X del polvo nanoestructurado UAM1 y UAM2 obtenido en atmósfera de argón y la comparación con la muestra en atmósfera de aire con todos los reactivos metálicos $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$; (b) DRX de las muestras sinterizadas mediante SPS a 500 y 600 °C de los polvos UAM1 y UAM2, respectivamente, y su comparación con la muestra compactada a 600 °C $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ 151

Figura 3.32. Micrografías SEM de la superficie pulida metalográficamente y atacada mediante HF 5 % para revelar el tamaño de grano de las muestras sinterizadas SPS a partir de los polvos sintetizados en la UAM. 152

Figura 3.33. (a) Micrografías de topografía y (b), (c) mapas de corriente tomados mediante AFM-conductivo de la muestra UAM1 sinterizada a 500 °C. 153

Figura 3.34. Imágenes Raman de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de las muestras de polvos sintetizados en UAM1 y UAM2 sinterizados con SPS a 500 y 600 °C respectivamente, así como los respectivos espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación. 154

Figura 3.35. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras realizadas en la UAM a 500 y 600 °C. 157

Figura 3.36. Representación del logaritmo neperiano de la resistividad eléctrica frente a la inversa de la temperatura para la muestra UAM1 compactada a 500 °C.....	158
Figura 3.37. Medidas del coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica de la muestra UAM1 sinterizada a 500 °C durante 5 ciclos seguidos.....	159
Figura 3.38. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia del nanocomposite de composición 0Co/100Co ₃ O ₄ y de la muestra UAM1, sinterizadas ambas a 500 °C.	160
Figura 3.39. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia del nanocomposite de composición 0Co/100Co ₃ O ₄ y de la muestra UAM2, sinterizadas ambas a 600 °C.	161
Figura 3.40. Representación esquemática tanto de los parámetros optimizados en la sinterización como de la caracterización de los pellets.	163
Figura 3.41. Difractogramas de rayos X de las muestras de polvo nanoestructurado 0Co/100Co ₃ O ₄ sinterizado por SPS a diferentes temperaturas.....	164
Figura 3.42. Micrografías SEM de las muestras sinterizadas mediante SPS a 500 y 600 °C.....	165
Figura 3.43. Micrografía SEM de una muestra 0Co/100Co ₃ O ₄ sinterizado por SPS a 600 °C y los diferentes puntos marcados en azul donde se ha realizado el análisis atómico de cobalto y antimonio por EDS.	166
Figura 3.44. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia para la composición 0Co/100Co ₃ O ₄ sinterizada a las temperaturas 450, 500 y 600 °C durante 5 minutos y 50 MPa.	167
Figura 3.45. Conductividad térmica y figura de mérito (zT) para la composición 0Co/100Co ₃ O ₄ sinterizada a 500 y 600 °C durante 5 minutos y 50 MPa.	167

Figura 3.46. Comparación de las propiedades termoeléctricas de la muestra con composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ con los valores bibliográficos de Liu y col. [7].	169
Figura 3.47. Difractogramas de rayos X de la evolución de la molienda con composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ a las 0, 2, 5 y 14 horas, y la comparación introduciendo un 10 % de exceso de antimonio.	170
Figura 3.48. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ estequiométrica y con un 10 % de exceso de antimonio.	171
Figura 3.49. Difractogramas de rayos X de diferentes lotes de polvo en las mismas condiciones de molienda con composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$.	172
Figura 3.50. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras 1 y 2, ambas de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ y realizadas en las mismas condiciones de molienda (14 h, 300 rpm, CW) y sinterización por SPS ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa).	173
Figura 3.51. Comparación del coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de la muestra 1 (CW, $600\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa) después de tres meses al aire, y las medidas de los cuatro ciclos de calentamiento/enfriamiento.	174
Figura 3.52. Método de llenado del troquel de grafito en el SPS [45].	175
Figura 3.53. Fotografía mostrando medio disco de la muestra sinterizada mediante SPS de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (CW, SPS $450\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min; $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa) cortado en 15 cubos de tamaño $2 \times 2 \times 2\text{ mm}^3$.	176
Figura 3.54. Configuración del equipo de medida del coeficiente Seebeck de un cubo de dimensiones $2 \times 2 \times 2\text{ mm}^3$ en el NPL.	176
Figura 3.55. Coeficiente Seebeck promedio de todas las direcciones de los 15 cubos de $2 \times 2 \times 2\text{ mm}^3$ cortados de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, $450\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min; $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa).	177

Figura 3.56. Sección transversal de dos muestras de CoSb_3 y las medidas del coeficiente Seebeck mediante un microscopio Seebeck.	178
Figura 3.57. Etiquetado de los vértices del cubo y las resistencias medidas por el método 3D-VdP.....	179
Figura 3.58. (a) Fotografía de un cubo en el ensayo de resistividad en el plano ABCD; (b) Resistencia medida en el plano ABCD, perpendicular a la dirección de sinterización de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450 °C, 5 min; 120 °C/min; 50 MPa).	180
Figura 3.59. (a) Fotografía de un cubo en el ensayo de resistividad en el plano CDGH; (b) Resistencias medidas en el plano CDGH, paralelo a la dirección de sinterización.	181
Figura 3.60. Resistencia medida en los quince cubos de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450 °C, 5 min; 120 °C /min; 50 MPa) [46].....	181
Figura 3.61. Anisotropía e inhomogeneidad de la conductividad eléctrica de la muestra de composición $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ (14 h molienda CW, 450 °C, 5 min; 120 °C /min; 50 MPa) medido con el método 3D-VdP [46].	182
Figura 3.62. Comparación de los difractogramas de Rayos X de las moliendas utilizando diferentes proporciones de Co_3O_4 de partida (14 h, CW) sinterizadas en el SPS a 500 °C, 15 min; 120 °C /min; 50 MPa.....	183
Figura 3.63. Comparación de los difractogramas de rayos X de las moliendas utilizando diferentes proporciones de Co_3O_4 de partida (14 h, CW) sinterizadas en el SPS a 600 °C, 15 min; 120 °C /min; 50 MPa.....	184
Figura 3.64. Representación del % de fases secundarias presentes en las muestras compactas a 500 °C (azul) y 600 °C (rosa), obtenido de la relación de intensidades entre los máximos de difracción a $27.9^\circ 2\theta$ (posiblemente CoSb_2O_4) y del CoSb_3 ($31.3^\circ 2\theta$) frente al % de óxido de cobalto introducido en la mezcla de reacción.	185
Figura 3.65. Imágenes ópticas de las diferentes composiciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y su tratamiento de imagen mediante el software ImageJ®.....	186

Figura 3.66. Relación del área de óxidos encontrada en el composite con el análisis de imágenes mediante el software ImageJ® con respecto al % de Co_3O_4 introducido en la mezcla de reacción inicial. 187

Figura 3.67. (a) Imagen topográfica y (b), (c) mapas de corriente tomados mediante AFM-conductivo de la muestra de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ con un 10 % de exceso de antimonio y sinterizada a 600°C 188

Figura 3.68. Imagen topográfica y mapa de corriente con un voltaje aplicado de -2 V obtenido mediante AFM-Conductivo en la muestra de composición $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ con un 10 % de exceso de antimonio y sinterizada a 600°C 189

Figura 3.69. Imágenes Raman de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ de las muestras compactadas a 600°C y 15 minutos con concentraciones $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ junto con los respectivos espectros Raman de las diferentes fases encontradas y su asignación. 190

Figura 3.70. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras con diferentes concentraciones de $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ de partida sinterizadas a 500°C , 15 min; $120^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa. 192

Figura 3.71. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia de las muestras con diferentes concentraciones de $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ de partida sinterizadas a 600°C , 15 min; $120^\circ\text{C}/\text{min}$; 50 MPa. 193

Figura 3.72. Niveles de impurezas en los composites con diferentes concentraciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en la mezcla inicial de reacción. 194

Figura 3.73. Valores de la banda prohibida E_g de los diferentes composites con diferentes concentraciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en la mezcla inicial de reacción. 195

Figura 3.74. (a) Coeficiente Seebeck para las muestras con diferentes concentraciones $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizadas a 600°C , marcado donde cortan los diferentes valores con la transición de conducción de tipo-n a tipo-p; (b) Temperaturas de transición para las muestras sinterizadas a 600°C frente a la concentración real de óxidos en la muestra. 196

Figura 3.75. Comparación de la conductividad térmica y la zT de los composites 0Co/100Co ₃ O ₄ a 500 y 600 °C, y el composite 50Co/50Co ₃ O ₄ a 600 °C.	197
Figura 3.76. Representación de los mecanismos de reducción de la conductividad térmica: reflexión de los fonones (azul), dispersión (negro) y atrapamiento con decaimiento (verde) que ocurren en las intercaras funcionales óxido/Escuterudita.	198
Figura 4.1. Resumen esquemático del estudio del dopaje en las diferentes posiciones de la estructura Escuterudita del nanocomposite percolado.	207
Figura 4.2. Evolución de la formación de la fase Escuterudita dopada con níquel mediante diferentes difractogramas de rayos X tomados a 2, 4, 6 y 14 horas en la molienda de Co _{0.85} Ni _{0.15} Sb ₃ , y su comparación con la muestra de referencia sin dopar 50Co/50Co ₃ O ₄ + 10 % Sb.....	210
Figura 4.3. (a) Comparación de los diferentes difractogramas de rayos X con distintas concentraciones de níquel de partida, así como la referencia sin dopar; (b) Difractogramas de las muestras sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa.....	211
Figura 4.4. Micrografía SEM de la superficie de la muestra sinterizada en SPS a 600 °C Co _{0.85} Ni _{0.15} Sb ₃ 50Co/50Co ₃ O ₄ con un 10 % de exceso en antimonio atacada químicamente con HF 5 % en disolución.....	212
Figura 4.5. Estudio de Raman para las diferentes concentraciones de níquel $x=0.15$ y $x=0.30$ sinterizadas a 600 °C en SPS: (a), (e) Imágenes ópticas; (b) topografía mediante AFM del mismo área analizada por Raman; (c), (f), (g), (i) imágenes Raman de las multifases encontradas, así como los espectros de las diferentes fases y su asignación. (d), (h) Imagen Raman de las intensidades de los modos Raman del CoSb ₃	215
Figura 4.6. Espectros Raman de la fase Co _{1-x} Ni _x Sb ₃ para las composiciones $x=0$, 0.09, 0.15 y 0.30.	217

Figura 4.7. Comparación del desplazamiento Raman de los diferentes modos vibraciones con respecto al contenido de níquel sustituyendo al cobalto para los modos vibracionales (a) E_g y (b) F_g 218

Figura 4.8. (a), (c) Imágenes topográficas y (b), (d) mapas de corriente de las muestras con concentración $Co_{0.85}Ni_{0.15}Sb_3$ variando los reactivos iniciales de 50Co/50Co₃O₄ a 100Co/0Co₃O₄..... 219

Figura 4.9. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica, (c) conductividad térmica y (d) zT de las muestras con diferente concentración de Níquel $Co_{1-x}Ni_xSb_3$ donde $x = 0, 0.05, 0.09, 0.15$ y 0.3 con reactivos de partida 50Co/50Co₃O₄ y 10 % exceso en antimonio. 221

Figura 4.10. Coeficiente Seebeck, Resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito de las muestras de composición $Co_{0.85}Ni_{0.15}Sb_3$ con reactivos de partida 50Co/50Co₃O₄ y 100Co/0Co₃O₄..... 222

Figura 4.11. Reproducibilidad en las propiedades termoeléctricas para dos muestras con la composición $Co_{0.70}Ni_{0.30}Sb_3$ con 50Co/50Co₃O₄ y 10 % de exceso de antimonio sinterizadas a la temperatura de 600 °C..... 224

Figura 4.12. Representación de la zT frente al año de diferentes Escuteruditas dopadas con níquel encontradas en la literatura (composiciones en negro) [5, 12-17] en comparación con los datos presentados en esta tesis (composiciones en rojo). 225

Figura 4.13. Evolución de la molienda mediante el estudio por difracción de rayos X para la composición $CoSb_{2.85}Te_{0.15}$, así como el difractograma de rayos X del polvo una vez compactado. 227

Figura 4.14. (a) Comparación de los diferentes difractogramas de rayos X con distintas concentraciones de telurio de partida, así como la referencia sin dopar; (b) Difractogramas de las muestras sinterizadas en SPS a 600 °C, 15 minutos y 50 MPa..... 228

Figura 4.15. (a), (b) Imágenes topográficas; (c), (d) mapas de corriente y (e), (f) imágenes analizadas mediante el software ImageJ®, de las muestras con concentración $CoSb_{2.85}Te_{0.15}$ y $CoSb_{2.8}Te_{0.2}$ con reactivos iniciales 50Co/50Co₃O₄ y 10 % de exceso de antimonio..... 230

Figura 4.16. Desplazamientos Raman de los modos de vibración para la fase Escuterudita dopada con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ 50Co/50 Co_3O_4 , siendo $x=0, 0.05, 0.15$ y 0.20	232
Figura 4.17. Imagen óptica, imagen Raman y espectros Raman de las diferentes fases encontradas en la muestra compacta a 600°C de $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ así como la asignación de dichas fases.	233
Figura 4.18. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las diferentes muestras dopadas con telurio con fórmula $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$, siendo $x= 0, 0.05, 0.1, 0.15$ y 0.2 , partiendo de la base 50Co/50 Co_3O_4 y 10 % de exceso en antimonio.	234
Figura 4.19. Difractogramas de rayos X de (a) Moliendas de las diferentes composiciones $\text{CoSb}_{3-x-y}\text{Te}_x(\text{Sn/Se})_y$ señalando los tiempos de molienda y las diferentes fases encontradas; (b) muestras sinterizadas en SPS a 600°C /15 minutos/50 MPa.	237
Figura 4.20. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica, (c) conductividad térmica y (d) figura de mérito de las muestras co-dopadas en posiciones de antimonio con telurio y estaño o selenio.....	239
Figura 4.21. Factores de potencia para las diferentes composiciones iniciales $X\text{Co}/(100-X)\text{Co}_3\text{O}_4$ en las muestras dopadas con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$	241
Figura 4.22. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia para las muestras $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ con diferentes concentraciones iniciales de cobalto/óxido de cobalto, sinterizadas en SPS a 600°C , 15 minutos y 50 MPa.	241
Figura 4.23. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y factor de potencia para las muestras $\text{CoSb}_{2.80}\text{Te}_{0.20}$ con diferentes concentraciones iniciales de cobalto/óxido de cobalto, sinterizadas en SPS a 600°C , 15 minutos y 50 MPa.	242
Figura 4.24. (a) Conductividad térmica y (b) zT para la composición $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ partiendo de los reactivos iniciales 50Co/50 Co_3O_4 y 75Co/25 Co_3O_4 ; (c) Conductividad térmica y (d) zT para la composición	

CoSb_{2.80}Te_{0.20} partiendo de los reactivos iniciales 50Co/50Co₃O₄ y 100Co/0Co₃O₄..... 243

Figura 4.25. Difractogramas de rayos X de las muestras de composición CoSb_{2.85}Te_{0.15} 75Co/25Co₃O₄ y CoSb_{2.80}Te_{0.20} 100Co/0Co₃O₄ antes del calentamiento a 525 °C (línea negra) y después del calentamiento realizado a 525 °C (línea roja). 244

Figura 4.26. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia para la muestra CoSb_{2.85}Te_{0.15} 75Co/25Co₃O₄ (rosa oscuro), y el segundo ciclo de calentamiento hasta 525 °C para la misma muestra (rosa claro)..... 246

Figura 4.27. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia para la muestra CoSb_{2.80}Te_{0.20} 100Co/0Co₃O₄ (marrón), y el segundo ciclo de calentamiento hasta 525 °C para la misma muestra (gris). 247

Figura 4.28. (a) Coeficiente Seebeck, (b) resistividad eléctrica y (c) factor de potencia de dos muestras con la misma composición CoSb_{2.80}Te_{0.20} 63Co/37Co₃O₄, realizadas en dos lotes diferentes. A la muestra 2 se le realizaron dos ciclos de calentamiento seguidos hasta 525 °C para estudiar su estabilidad térmica. 248

Figura 4.29. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las muestras monodopadas en posiciones de cobalto con níquel, en posiciones de antimonio con telurio y el co-dopaje en ambas posiciones. 250

Figura 4.30. Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica, conductividad térmica y figura de mérito para las muestras dopadas en posiciones de cobalto con níquel, y en posiciones de antimonio con telurio y selenio/estaño..... 251

Figura 4.31. Anilla del dispositivo termoeléctrico; (b) Dispositivo termoeléctrico formado por un total de 18 parejas de piernas P-N.252

Figura 4.32. Vista transversal de la trayectoria de la corriente en la nueva configuración del anillo. 253

Figura 4.33. Potencial eléctrico generado en un anillo con un par tipo-n y tipo-p. 254

Figura 4.34. Resumen esquemático del estudio del dopaje en las diferentes posiciones de la estructura Escuterudita del composite nanoestructurado junto con los mejores valores de figura de mérito obtenidos. 256

Figura 4.35. Resumen de las mejores figuras de mérito para las muestras con diferentes estrategias de dopado realizadas durante este trabajo doctoral. 257

Índice de tablas

Tabla 1.I. Resumen de algunas de las familias termoeléctricas más conocidas: su temperatura de operación; valores de zT máximos hasta la fecha; estabilidad térmica, mecánica y química; toxicidad/impacto ambiental; disponibilidad de materias primas, posibilidad de producción a gran escala y si se ha descrito la fabricación del dispositivo, de acuerdo con los datos publicados. Código de colores: verde (favorable o seguro), rojo (desfavorable o inseguro), naranja (intermedio), signo de interrogación: ninguna información encontrada en la literatura. 27

Tabla 1.II. Parámetros estructurales de Escuteruditas binarias, basadas en fósforo (verde), arsénico (violeta) y antimonio (azul). Datos de Kjekshus y col. (1974) [74] y Nolas et al (1996) [75]..... 30

Tabla 1.III. Mejores zT para Escuteruditas dopadas tipo-n y sus métodos de síntesis y referencias. Unidades para k [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]..... 38

Tabla 1.IV. Mejores zT para Escuteruditas dopadas tipo-p y sus métodos de síntesis y referencias. Unidades para k [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]..... 40

Tabla 3.I. Energías libres de Gibbs de formación de los diferentes óxidos que pueden encontrarse en el sistema Co-Sb-O (ver diagrama de fases Figura 3.1), ordenados de menor a mayor energía de formación por mol de oxígeno. En la parte inferior de la tabla, se muestran los óxidos y sus energías libres de Gibbs de formación que se han estudiado para determinar si a priori si van a poder reducirse según la teoría previamente descrita. Los datos termodinámicos están obtenidos de las referencias [17, 21-22]. 105

Tabla 3.II. Parámetros de red calculados para cada una de las moliendas con diferentes óxidos ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$). 112

Tabla 3.III. Relación entre la notación y de las cantidades estequiométricas en % en peso de los reactivos de partida..... 114

Tabla 3.IV. (a) Valores en % atómico del cobalto y antimonio tomados en dos puntos diferentes de una partícula $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ según los análisis EDS; (b) Valores en % atómico de cobalto y antimonio, tomado en tres puntos diferentes de una partícula de CoSb_3 de composición $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ 119

Tabla 3.V. Modos Raman de los diferentes compuestos encontrados en el polvo de síntesis: Sb [30], CoSb_2O_4 , Sb_2O_3 [31], y Co_3O_4 [32] y su comparación con los modos Raman teóricos. La notación se ha sustituido por X/Y, siendo X la introducción de cobalto metálico e Y óxido de cobalto ($\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$). Exp., Teó. se refieren a experimental y teórico, respectivamente. 122

Tabla 3.VI. Asignación de los modos Raman para las muestras $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$, $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ y los valores teóricos para el CoSb_3 sin dopar documentado por Nolas y col. [28, 34]. 125

Tabla 3.VII: Valores en % atómico de las muestras compactas a 500°C y 600°C del polvo final de la molienda con la aleación SmCo_5 133

Tabla 3.VIII. Valores en % atómico de la aleación SmCo_5 de la casa Sigma-Aldrich (discos de $10 \times 6 \text{ mm}^2$) 133

Tabla 3.IX. Desplazamientos Raman para CoSb_3 (cm^{-1}) [34] y la comparación de las muestras $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y Sm_xCoSb_3 sinterizadas a 600°C , 15 minutos y 50 MPa. 134

Tabla 3.X. Análisis composicional del polvo de la molienda en CW en % atómico del cobalto y antimonio mediante microscopía electrónica de barrido..... 141

Tabla 3.XI. Análisis composicional del polvo de la molienda en acero en % atómico del cobalto y antimonio mediante EDS..... 142

Tabla 3.XII. Valores en % atómico de cobalto, níquel, antimonio y wolframio para el polvo después de la molienda con CW y sin CW,

tomados en un área de aprox. $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$, obtenidos mediante análisis EDS. 146

Tabla 3.XIII. Valores en % atómico de cobalto, níquel, antimonio y wolframio para las muestras compactas por SPS con CW y sin CW, tomados en un área de aprox. $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$, obtenidos mediante análisis EDS. 147

Tabla 3.XIV. Modos de vibración Raman de los diferentes compuestos encontrados en el polvo: CoSb_3 , CoSb_2O_4 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [31], y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [39] y su comparación con los modos teóricos. En la tabla exp. y teó. significan experimental y teórico, respectivamente. 154

Tabla 3.XV. Datos de las pendientes del logaritmo neperiano frente a la inversa de la temperatura, y los anchos de las bandas prohibidas calculados mediante la Ecuación 3.14. 158

Tabla 3.XVI. % atómico del cobalto y antimonio tomados en cuatro puntos diferentes de la muestra $0\text{Co}/100\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizada a 600°C , según los análisis EDS. 166

Tabla 3.XVII. Valores del coeficiente Seebeck para los seis lados del cubo marcado como 3..... 177

Tabla 3.XVIII. Comparación de los datos obtenidos en las Figuras 61 y 63 188

Tabla 3.XIX. Modos de vibración de los diferentes compuestos encontrados en el polvo: CoSb_2O_4 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [31], y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [39] y su comparación con los modos teóricos. La notación se ha sustituido por X/Y, siendo X la introducción de cobalto metálico e Y óxido de cobalto ($\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$). Donde Exp. y Teó. Significan experimental y teórico, respectivamente. 191

Tabla 4.I: Diferentes experimentos realizados para el dopado con níquel en posiciones de cobalto, con un 10 % de exceso de antimonio en la composición, y con diferentes concentraciones de reactivos metal/óxido de partida. CW se refiere a la molienda de carburo de wolframio.. 209

Tabla 4.II: (a)% atómico de cobalto, níquel y antimonio del polvo de la mezcla multifásica con diferente concentración de $\text{Ni Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ donde $x=0.05, 0.09, 0.15$ y 0.30 $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ según los análisis EDS; (b) % atómico del cobalto, níquel y antimonio tomado en un área de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ aproximadamente en las muestras con diferente concentración de $\text{Ni Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ donde $x=0.05, 0.09, 0.15$ y 0.30 $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizadas a 600°C , según los análisis EDS. 213

Tabla 4.III: Modos de vibración de los diferentes compuestos encontrados en el polvo: CoSb_2O_4 , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [7], y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ [8] y su comparación con los modos teóricos. 216

Tabla 4.IV. Modos de vibración teóricos de la fase Escuterudita y la comparación con las muestras dopadas con níquel $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ siendo $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.30 217

Tabla 4.V: % área promedio de óxidos en los mapas de corriente de las muestras con dopaje de níquel $\text{Co}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Sb}_3$ $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y $100\text{Co}/0\text{Co}_3\text{O}_4$ 220

Tabla 4.VI: % atómico del cobalto, telurio y antimonio tomado en un área de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ aproximadamente en las muestras con fórmula $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ donde $x=0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ sinterizadas a 600°C , según los análisis EDS. 229

Tabla 4.VII: % área promedio de óxidos en los mapas de corriente de las muestras con telurio $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$ y $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.2}$ con reactivos iniciales $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ y 10 % de exceso de antimonio, y la comparación con la muestra de referencia sin dopaje $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ 231

Tabla 4.VIII: Modos de vibración teóricos de la fase Escuterudita y la comparación con las muestras dopadas con telurio $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$ siendo $x=0, 0.15$ y 0.20 232

Tabla 4.IX: % atómico del cobalto, telurio, antimonio y selenio/estaño tomado en un área de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ aproximadamente en las muestras $\text{CoSb}_{3-x-y}\text{Te}_x(\text{Se}/\text{Sn})_y$ donde $x=0.15$ o 0.20 e $y=0.05$, con $50\text{Co}/50\text{Co}_3\text{O}_4$ de composición de óxidos inicial y sinterizadas a 600°C , según los análisis EDS. 238

Tabla 4.X: Diferentes experimentos modificando los reactivos iniciales para las composiciones $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$, siendo $x=0.15$ y 0.20	240
---	-----